



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Ermittlung und Vorhersage lebensdauerrelevanter, mechanischer Eigenschaften betriebsähnlich belasteter, plasmagespritzter Wärmedämmschichten

Vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt
zur
Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Peter Wittig
aus Halle (Saale)

Berichtersteller: Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner
Mitberichtersteller: Prof. Dr.-Ing. Helmut Schürmann

Tag der Einreichung: 25.10.2016
Tag der mündlichen Prüfung: 01.02.2017
Darmstadt 2017
D17



„[...] any scientist who couldn't explain to an
eight-year-old what he was doing was a charlatan.”

Kurt Vonnegut, Jr. (Cat's Cradle, 1963)



Danksagung

Der Inhalt der vorliegenden Dissertation basiert zu einem großen Teil auf Ergebnissen, welche ich während meiner Mitarbeit bei der zentralen F&E der Siemens AG (Corporate Technology) in München erzielen konnte. Herrn Dr. Wolfgang Rossner, damaliger Leiter der Abteilung 'Ceramics & Powder Metallurgy' (CPM), möchte ich daher stellvertretend für die Bereitstellung des finanziellen und infrastrukturellen Rahmens sowie die zusätzliche Förderung durch ein Ernst-von-Siemens-Promotionsstipendium an dieser Stelle meinen Dank aussprechen. Dr. Stefan Lampenscherf danke ich für die thematische Betreuung in dieser Zeit sowie seine zahlreichen inhaltlichen Impulse, welche ein kontinuierliches Fortschreiten der Arbeit ermöglichten.

Herr Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner, Leiter des Fachgebiets und Instituts für Werkstoffkunde an der TU Darmstadt, übernahm die Betreuung der Promotion von universitärer Seite. Durch seine wertvolle Unterstützung gelang es mir, den wissenschaftlichen „roten Faden“ zu finden und somit mein akademisches Vorhaben zu einem erfolgreichen Abschluss zu bringen. Hierfür bin ich ihm außerordentlich dankbar.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Helmut Schürmann vom Fachgebiet Konstruktiver Leichtbau und Bauweisen an der TU Darmstadt für die freundliche Übernahme des Korreferates sowie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern sowohl der Siemens-CPM als auch der Abteilung H (Hochtemperaturwerkstoffe) des Zentrums für Konstruktionswerkstoffe Darmstadt (MPA/IfW). Insbesondere Herr Dr. Alfred Scholz, Dr. Falk Müller und Dr. Martin Frommherz standen mir während meiner dortigen Aufenthalte stets beratend und inspirierend zur Seite. Frau Petra Stehle aus der Abteilung F (Werkstoffanalytik) bin ich für die Anfertigung des Großteils der metallographischen Schliffe zur Gefügedarstellung dankbar, ebenso wie Herrn Axel Papperitz (Siemens CT) für die Laser-Perforation der keramischen Substrate, Herrn Dr. Uwe Rettig (Siemens CT) für die Hilfe bei zahlreichen messtechnischen Fragestellungen und Herrn Dr. Werner Stamm (Siemens Energy, Mülheim a. d. Ruhr) für die Bereitstellung des real belasteten Segments einer Brennkammerauskleidung.

Zu guter Letzt möchte ich mich besonders bei meinen Eltern sowie meiner Partnerin Theresa für ihre individuelle Unterstützung, die auch in der langwierigen Ausarbeitungsphase der Dissertationsschrift nicht abebbte, bedanken.



Inhaltsverzeichnis

Danksagung	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XVII
Abkürzungen und Symbole	XIX
1 Einleitung	1
2 Stand des Wissens	3
2.1 Wärmedämmschichten in stationären Gasturbinen	3
2.1.1 Einsatz und Funktion	3
2.1.2 Aufbau	6
2.1.3 Applikation, Gefüge und Qualitätskontrolle.....	8
2.2 Belastungen von WDS während des Betriebes.....	13
2.2.1 Simulation der Schichtdehnungen beim Anfahren	14
2.2.2 Stationärer Zustand und remanente Dehnungen	17
2.3 Degradation und Versagen von WDS	19
2.3.1 Einflüsse und Mechanismen	21
2.3.2 Rissbildung und Rissausbreitung	24
2.4 Entwicklungstrends.....	30
2.5 Mechanische Charakterisierung von APS-WDS	31
2.5.1 E-Modul.....	31
2.5.2 Bruchzähigkeit (Mode I)	34
3 Zielsetzung	37
4 Proben und Wärmebehandlung	39
4.1 Probenübersicht	39
4.2 Freistehende isotherme Auslagerung	39
4.3 Gezwungene isotherme Auslagerung	41
4.3.1 Keramische Substrate	41
4.3.2 Oberflächenperforation, Auslagerung und Ablösung	44
4.4 Gezwungene Belastung unter Temperaturgradient in der Turbine	46

5	3P-Komposit-Biegung zur Bestimmung der planaren Steifigkeit	47
5.1	Biegung schubstarrer Verbundbalken.....	47
5.2	Methodik.....	49
5.3	Probenpräparation und Durchführung.....	51
5.4	Validierung.....	52
5.5	Fehlerbetrachtung.....	54
5.6	Fazit.....	58
6	TDCB-Test zur Bestimmung des horizontalen Risswiderstandes	61
6.1	Biegung schubelastischer Kragbalken.....	61
6.2	Methodik.....	63
6.2.1	Messprinzip	63
6.2.2	Variation als TDCB.....	64
6.2.3	Prüfkörpergeometrie.....	67
6.2.4	Bestimmung der Nachgiebigkeit.....	68
6.3	Präparation	72
6.3.1	Arbeitsschritte	72
6.3.2	Kleberinfiltration und Mindestprobendicke	73
6.4	Aufbau und Durchführung.....	74
6.5	Validierung mit RTM6	76
6.5.1	Externe Probenherstellung und Referenzmessung	76
6.5.2	Präparation und Durchführung	77
6.5.3	Ergebnisse.....	78
6.6	Besonderheiten plasmagespritzter Schichten.....	79
6.6.1	Definition des Bruchpunktes und initialer Risswiderstand	79
6.6.2	Schichtdickeneinfluss.....	82
6.6.3	Vorversuche mit APS-Al ₂ O ₃	82
6.7	Fehlerdiskussion und Fazit	83
7	Testverfahren zur Bestimmung der Vertikaleigenschaften	85
7.1	SENUD-Test	85
7.1.1	Bruchmechanische Dehnungstoleranz	85
7.1.2	Messprinzip	87
7.1.3	Probenpräparation	91
7.1.4	Aufbau und Durchführung.....	93
7.1.5	Validierung.....	95
7.1.6	Fehlerbetrachtung.....	98
7.1.7	Fazit	100

7.2	Miniaturisierter Drucktest (MCT)	101
7.2.1	Methodik und Aufbau	101
7.2.2	Durchführung.....	102
7.2.3	Validierung	102
7.2.4	Fazit.....	103
8	Ergebnisse und Diskussion	105
8.1	Zeit-Temperatur-Äquivalenz nach Holloman/Jaffe	105
8.1.1	Quasiisotherme Schwindung.....	106
8.1.2	Korrelation mit der Dichte und dem E-Modul.....	108
8.2	Horizontaleigenschaften	110
8.2.1	Planarer E-Modul.....	110
8.2.2	Sinter-Aktivierungsenergie	115
8.2.3	Gefüge und Modellansätze	119
8.2.4	Kritische Energiefreisetzungsrate.....	122
8.3	Vertikaleigenschaften (K_{Ic}/E , K_{Ic} , E) und Anisotropie (E , $G^=$)	127
8.3.1	Bruchmechanische Dehnungstoleranz	127
8.3.2	Kritischer Spannungsintensitätsfaktor (K_{Ic}).....	130
8.3.3	Anisotropie (E , G_{Ic})	132
8.4	Validierung anhand einer Komponente mit realer Belastungshistorie	134
8.4.1	E-Modul.....	135
8.4.2	Kritische Energiefreisetzungsrate.....	138
8.5	Einfluss der Schichtdicke auf die Zuverlässigkeit	140
9	Zusammenfassung und Ausblick	145
	Literatur	151
	Monografien, Zeitschriftenartikel, Broschüren.....	151
	Onlinequellen.....	165
	Anhang	167
A	Hintergrund: Gasturbinen.....	167
B	Phasendiagramm YSZ.....	170
C	YSZ: Bruchzähigkeit und zyklische Lebensdauer.....	172
D	Randbedingungen in der 1D-Aufheiz-Simulation (Abschnitt 2.2.1).....	173
E	Verwendete Prüftechnik (TDCB- und SENUD-Versuche)	174
F	FE-Simulation der TDCB-Nachgiebigkeit	175
G	Experimentelle Messung der TDCB-Nachgiebigkeit.....	178
H	TDCB-Präparation und Kleberauswahl	179



Abbildungsverzeichnis

Abb. Kurzbeschriftung

1.1: Brennstoffnutzungsgrad fossiler Kraftwerke in der BRD (1990-2014)	1
2.1: Siemens Gasturbine SGT5-4000F	3
2.2: Beschichtete Leitschaufel u. Turbinenlaufschaufeln der 1. u. 2. Stufe	4
2.3: Wartung von Hitzeschildkacheln in der Ringbrennkammer	4
2.4: Einfluss des Sinterns auf das Temperaturprofil einer WDS	5
2.5: Gefüge eines ausgelagerten plasmagespritzten WDS-Systems	6
2.6: Komponenten des WDS-Systems und deren Funktionen	6
2.7: Vertikale WLF von YSZ	7
2.8: Einteilung thermischer Spritzverfahren nach DIN EN 657	9
2.9: Prinzip des atmosphärischen Plasmaspritzens	9
2.10: Plasmagespritzte YSZ-Teilchen während und nach der Applikation	10
2.11: Gefüge einer APS YSZ-Schicht (REM-Bild u. schematische Darstellung)	11
2.12: In-situ-coating-property-sensor (ICP) und Krümmungsmesskurven	13
2.13: Modell einer Wärmedämmschicht auf einem Substrat	15
2.14: Temperaturprofile (Isochronen)	16
2.15: Laterale elastische Dehnungen	16
2.16: Grenz- und Oberflächendehnungen während des Aufheizens	17
2.17: Stationäres Tangentialspannungsprofil in einem Rohrmodell	18
2.18: Oberflächen- u. Grenzflächentemp. während d. Betriebszyklen (schem.)	19
2.19: Oberflächendehnungen während der Betriebszyklen (schematisch)	19
2.20: Schäden an WDS	20
2.21: Plasmagespritzte Brennkammer-WDS mit einem Horizontalriss	21
2.22: Änderung der Phasenzusammensetzung bei Auslagerung (APS 8YSZ)	22
2.23: Querschliff einer mit CMAS infiltrierten WDS	23
2.24: REM-Aufnahme von APS-YSZ-Bruchflächen (vor/nach Auslagerung)	24
2.25: Skizze einer WDS mit Segmentierungsrissen und Flachscliff	25
2.26: Segmentierungsrissmuster bei 0,15 % lateraler Zugdehnung	25
2.27: Normalkraft und Biegemoment an einer Vertikalrissflanke	26
2.28: Gradientenbelastete APS-WDS mit Horizontalrissen (Querschliff)	27
2.29: Normalspannungsänderung bei Delaminationsrisswachstum	27
2.30: Symmetrischer Horizontalriss	28
2.31: Elastische Flächenenergie während eines Abkühlvorgangs	28
2.32: FE-Spannungsanalyse einer gewellten Grenzfläche u. progn. Rissbildg.	29
2.33: Gefüge eines zweilagigen WDS-Systems und einer DVC-Schicht	30
4.1: YSZ-WDS auf einer Graphitplatte (Anlieferungszustand)	40
4.2: Auslagerung gekrümmter Schichtproben (schematisch)	40
4.3: Simulation des gezwungenen Sinterns einer porösen keram. Schicht	41

4.4: Therm. Ausdehnungsverhalten der APS-YSZ u. der Substratmaterialien	43
4.5: Vergleich der keramischen Substrate F-YSZ und MgO	44
4.6: Perforierte Oberfläche des F-YSZ-Substrates	44
4.7: Querschliffe von APS-YSZ-Schichten auf F-YSZ und MgO	45
4.8: APS-YSZ auf F-YSZ-Substrat (vor/nach der Auslagerung)	45
4.9: Partielle Delaminationen von APS-YSZ auf MgO nach Auslagerung	45
4.10: Veranschaulichg. d. Thermogradientenbelastung i. d. Hitzeschildplatte	46
4.11: Hitzeschildplatte mit skizzierter Probenentnahme	46
5.1: Verbund-Biegebalken mit Biegeelement dx	47
5.2: Verbund-Biegebalkenelement	48
5.3: 3P-Komposit-Biegung in Zug- und Druckkonfiguration	50
5.4: Messung der Biegelinie	50
5.5: Aufbau der 3P-Biegung mit Kompositbalken in „Zugposition“	52
5.6: Grafische Darstellung der Korrelation mit den Referenzwerten	53
5.7: Querschliff einer auf einen AlMg-Balken geklebten WDS-Probe	54
5.8: Fehler infolge Vernachlässigung der Kleberschicht im 3PCB-Test	55
5.9: Fehler inf. Vernachlässig. d. Querkontraktionsbehinderg. u. Schubabsenkng.	56
5.10: Ablaufschema d. Fehleranalyse von Querkontraktionsbeh. u. Schubabsenkng.	57
5.11: Numerische Größtfehleranalyse der 3P-Komposit-Biegemessung	58
5.12: Biegemoment und Dehnung eines Balkens unter 3P-Biegung	59
6.1: Fest eingespannter Kragbalken unter Biegebelast am freien Ende (Modell)	61
6.2: Verformung eines Balkenelements infolge Schubkraft	62
6.3: Nachgiebigkeiten eines Stahl-Kragbalkens nach den versch. Modellen	63
6.4: Klassische DCB-Konfiguration	64
6.5: Vergleich d. „contoured“- u. „tapered“-Geometrie von DCB-Hälften	65
6.6: Verlauf d. Funktion dC/da bei Doppel-Kragbalken (DCB vs. TDCB)	66
6.7: Monolithische TDCB-Prüfkörper, teilweise mit gebrochenen Armen	67
6.8: Bruchflächen eines gebrochenen TDCB-Probekörpers nach Rissarretierung	67
6.9: TDCB-Prüfkörperhälfte	68
6.10: Kompakt-TDCB (Zeichnung und Foto)	68
6.11: Ergebnisse für dC/da des Stahl-Kompakt-TDCB	69
6.12: Doppel-Kragbalken-Geometrie bei analytischer dC/da -Berechnung	69
6.13: FE-Netz an den Kerbspitzen	70
6.14: Simulationsergebnisse der TDCB-Geometrie (Stahl) mit Schicht	71
6.15: Für die Versuchsauswertung verwendete dC/da -Funktion	72
6.16: Typischer TDCB-Kerb und Kerbfront im Bruchbild	73
6.17: Präparierter TDCB-Prüfkörper mit Kerblängenmaßstab	73
6.18: Kleberinfiltration in APS-WDS	74
6.19: Aufbau des TDCB-Versuchs	75
6.20: Ebene Skizze eines CT-Prüfkörpers nach ASTM E 399	76
6.21: Skizze zum Einspannen der Probe bei Feinkerbung mit Rasierklinge	77

6.22: Präparierte Kerbspitze in einer RTM6-Probe	77
6.23: Kraft-Traversenweg-Messkurve einer RTM6-Probe u. num. Ableitung	78
6.24: Stabilisierter Riss in einer RTM6-Probe	78
6.25: Bruchfläche einer RTM6-Probe	78
6.26: An den beiden RTM6-Platten ermittelte Werte der krit. EFR	79
6.27: Kraft-Traversenweg-Kurven einer plasmagespr. YSZ- u. Al_2O_3 -Probe	80
6.28: Rissausbreitung während eines TDCB-Versuchs	81
6.29: Krit. EFR von hocheinem APS-YSZ (zwei Schichtdicken)	82
6.30: Gemessene initiale krit. EFR und Gefüge des APS- Al_2O_3	83
7.1: Gemessene u. berechnete bruchmech. Eigenschaften (horizontal/vertikal)	85
7.2: Dehnungstoleranz v. APS 8YSZ, ermittelt über eine mod. 4P-Biegung	86
7.3: Verwendete MSE(T)-Geometrie	88
7.4: Vollständiger SENUD-Streifen mit grau markierten Klebeflächen	88
7.5: Schematische Darstellung der Spannungskonzentration um einen Kerb	88
7.6: Geometriefunktionen für einen Streifen mit einseitigem Anriss u. $H/W=3$	88
7.7: Konfiguration der modifizierten 4P-Biegung (Blick von oben)	89
7.8: Direkte und indirekte Messmethode	90
7.9: Bestimmung des Biegeradius (indirekte Methode)	90
7.10: Bestimmung der krit. Bruchdehnung aus der krit. RF-Dehnung	91
7.11: Beispiele für präparierte Anfangskerben (Methode 1-3)	92
7.12: Aufkleben der Schicht; Detail: Kleberbarriere	93
7.13: SENUD-Aufbau mit indirekter Dehnungsmessung	94
7.14: Wegaufnehmer zur direkten Messung der OF-Dehnung	94
7.15: Zusammensetzg. d. Gesamtweges bei Messg. d. Durchbiegungsdifferenz	95
7.16: F - δ_w -Kurve einer Al_2O_3 -Probe mit elast. Geraden u. Weg-Messgrößen	96
7.17: Beisp. für Messkurven der Modellmaterialien Si, ZnO und Glas	96
7.18: Ergebnisse der Messungen an Modellmaterialien	97
7.19: Risspfad von Si {100}	98
7.20: Erweiterte Geometriefunktion $\sqrt{a} \cdot Y$ über der SENUD-Kerb- bzw. Risslänge	99
7.21: Universelle Härteprüfmaschine ZHU/zwicki-Line und Messaufbau MCT	101
7.22: Unterlage, Stahlring, Hartmetall-Zylinder, WDS-Proben u. Eindringkörper	102
7.23: Messkurven d. Achsensteifigkeit u. Validierrg. mit Proben aus AlMg-Leg.	102
8.1: Konstruktion d. quasiisotherm. Schwindungskurven aus Dilatometerdaten	107
8.2: Quasiisotherme Schwindungskurven u. Extrapolation der Konstanten C	107
8.3: Schwindungsmasterkurve und Extrapolation	108
8.4: E-Modul in Abhängigkeit der Porosität	109
8.5: Relative Dichte bzw. Porosität in Abhängigkeit der lin. Schwindung	109
8.6: Eff. E-Modul v. freistehend ausgelagerten Proben, aufgetragen über d. ZTP	110
8.7: E-Modul verschiedener APS-YSZ-Chargen nach Auslagerung (0, 100, 500 h)	111
8.8: Steifigkeit von WDS als Funktion der Porosität	111
8.9: Literaturvergleich der eff. planaren E-Modulwerte	112

8.10: E-Modulwerte der gezwungen auf F-YSZ und MgO ausgelagerten WDS	113
8.11: Eff. E-Modulwerte nach gezwungener Auslagerung über dem ZTP	113
8.12: E-Modulwerte ausgelagerter APS-YSZ-Proben (Cantilever-Biegetest)	115
8.13: Freistehende und gezwungene Verdichtung von 8YSZ-Elektrolytfilmen	115
8.14: Kugelmodell mit Transportprozessen während des Sinterns	116
8.15: Bestimmung d. Aktivierungsenergie mittels direkter Arrhenius-Anpassg.	116
8.16: „Master-Sintering-Curve“ der quasi-isothermen Schwindungskurven	117
8.17: Masterkurven d. E-Moduls (freistehend/gezwungen) gemäß MSC-Ansatz	119
8.18: Oberflächen ausgelagerter u. geläppter WDS-Plättchen (freist./gezw.)	119
8.19: WDS auf MgO im Spritzzustand (M1)	120
8.20: Querschliffe der WDS auf MgO (M1) nach 100h@1300°C (freist./gezw.)	120
8.21: Flachschnitte der WDS auf MgO (M1) nach 100h@1300°C (freist./gezw.)	120
8.22: Flachschnitte der WDS auf F-YSZ nach 100h@1300°C (freist./gezw.)	121
8.23: Scheibensegment mit parallelen Rissen gleicher Länge	121
8.24: Einfaches „brick-wall“-Modell und Gefügebilder	122
8.25: G_{lc} von APS YSZ im Spritzzustand (verschiedene Chargen)	123
8.26: G_{lc} freistehend ausgelagerter APS-YSZ-Proben	123
8.27: R-Kurven freistehend ausgelagerter APS-YSZ-Proben	124
8.28: Risswiderstandserhöhung der DVC-Probe (Dicke: 1,2 mm)	125
8.29: Umgerechnete G_{lc} -R-Kurve für APS 8YSZ WDS im Spritzzustand	125
8.30: In-plane- $G_{lc,i}$ von gezw. u. freist. ausgelagerten WDS (M4)	127
8.31: Bruchmech. Dehnungstoleranz frei ausgelagerter APS-YSZ-WDS	128
8.32: SENUD-Messkurven der Charge G4 (freist./gezw. WB)	129
8.33: Bruchmech. Dehnungstoleranz der Charge M3 sowie G4-Vergleichswerte	130
8.34: Abgeleitete K_{lc} -Werte über der Auslagerungstemp. (freist./gezw. WB)	131
8.35: Literaturvergleich der Bruchzähigkeit	132
8.36: Vertikal-E-Modul („out-of-plane“) nach freistehender Auslagerung	133
8.37: Vergl. d. krit. Energiefreisetzungsrate für Vertikal- u. Horizontalrisse	134
8.38: Probenunterteilung und angenommene Temp. in der Hitzeschild-WDS	135
8.39: Berechneter Steifigkeitsverlauf über die Schichtdicke der Hitzeschildproben	135
8.40: Rissmuster an Oberfläche u. Gefügebild (Flachschnitt) der Hitzeschild-WDS	137
8.41: Gefügebilder (Querschnitt) der Hitzeschild-WDS	137
8.42: Bsp. für 3P-Biegemesskurven d. Hitzeschildproben (Druck- u. Zugposition)	137
8.43: 3-Säulen-Modell d. Verformungsverhaltens dicker APS-WDS unter Druck	137
8.44: Kritische Energiefreisetzungsrate über dem ZTP (Chargen G1-G6, M4)	138
8.45: Berechneter $G_{lc,i}$ -Verlauf im Hitzeschild und TDCB-Messwerte	139
8.46: TDCB-Rissverlauf in Hitzeschild-Probe 9 (beide TDCB-Proben Seiten)	140
8.47: Risswiderstand für einen Grenzflächenriss unter gemischter Beanspruchg.	141
8.48: Berechnete Höhen der energetisch mögl. Bildung v. Horizontalrissen	142
8.49: Effekt einer Dickenerhöhung auf die Zuverlässigkeit von WDS	142
8.50: Temperaturabhängigkeit des E-Moduls von dichtem und APS-YSZ	143
A.1 Gasturbinenkomponenten u. thermodyn. Zustände im p-v-Diagramm	167

A.2: Sekundärluftsystem einer GT und Längsschnitt einer Laufschaufel	168
A.3: Temp.-grenzen für Superlegierungen u. WDS sowie max. HG-Temp.	169
A.4: Einfluss der Primärzonen-Brenntemp. auf CO- u. NO _x -Emissionen	170
A.5: Ausschnitt des Phasendiagramms für das System ZrO ₂ -YO _{1,5}	171
A.6: Bruchzähigkeit (dichtes YSZ) vs. Lebensdauer (APS YSZ)	172
A.7: Phasenanteile v. APS YSZ u. Lebensdauer über tetragon. Phasenanteil	173
A.8: Modell einer Wärmedämmschicht auf einem Substrat	173
A.9: FE-Modell der TDCB-Geometrie mit 0,34 mm dicker Stahlschicht	176
A.10: Verlauf der z-Verschiebungen an der Unterseite (Mitte) des Halbstiftes	177
A.11: Diskretisierung am Kerbgrund vor und nach der Netzverfeinerung	177
A.12: Eingespannter Kompakt-TDCB u. ausgewählte Messkurven	178
A.13: Korrigierte Nachgiebigkeitswerte u. ermittelter Anstieg	179
A.14: Klebung der ersten Prüfkörperhälfte	180
A.15: Klebung der ersten Prüfkörperhälfte mit Gewichten u. „Hochzeit“	181
A.16: Maske zum ausgerichteten Aushärten zweier TDCB-Prüfkörperhälften	181
A.17: Grenzflächenbruch aufgrund unzureichender Kleberhaftung (DP 410)	182



Tabellenverzeichnis

2.1: Belastung der WDS in den Betriebsphasen	14
2.2: Materialdaten	16
2.3: Literaturergebnisse d. Steifigkeit (gem. mit pyramid. u. kl. sphär. Indentern)	32
2.4: Literaturübersicht von Steifigkeitsmessungen mit Biegeverfahren	33
4.1: Chargenübersicht	39
4.2: Eigenschaften der keram. Substratmaterialien laut Herstellern	42
4.3: Therm. Ausdehnungsdifferenz zwischen APS YSZ u. Substratmaterialien	43
4.4: Laser-Perforationsparameter	44
5.1: Ergebnisse der Validierung mit Modellmaterialien	53
5.2: Größen und Unsicherheiten bei der 3P-Verbund-Biegemessung	57
6.1: Materialdaten der Schichten in der FE-Simulation	70
6.2: Referenzwerte	77
7.1: Übersicht der Proben für die Validierung	95
7.2: Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der SENUD-Validierungsmessungen	97
7.3: Statistische Unsicherheiten	99
7.4: E-Modul der Modellmaterialien und Ergebnisse der Validierung	103
8.1: Temperaturen und Zeiten der vier Dilatometermessungen (G2)	106
8.2: Angaben zu den E-Modul-Literaturreferenzen	112
8.3: Ergebnisse der Arrhenius-Anpassung	117
8.4: Aktivierungsenergien für die Verdichtung eines kommerziellen YSZ-Pulvers	118
8.5: Literaturwerte der krit. EFR für Horizontalrisse (DCB/WOL)	126
8.6: Kennwerte der beiden M3-Proben (100h@1200°C)	129
8.7: E-Modul-Ergebnisse der Hitzeschild-Proben im 3PCB-Test	136
8.8: Übersicht der getesteten WDS-Streifen (Hitzeschild)	139
9.1: Übersicht der Messmethoden	145
9.2: Messabweichungen	145
9.3: Gemessene Wertebereiche der untersuchten Eigenschaften	146
A.1: NO _x -Emissionsvorschriften für mit Erdgas betriebene Kraftwerke	170
A.2: Anteilswerte von Yttriumoxid in YSZ (Gew.%, mol.%)	172
A.3: Verwendete Messtechnik der TDCB-Messungen	174
A.4: Verwendete Messtechnik der SENUD-Messungen	175
A.5: Materialdaten der Komponenten im linear-elastischen Modell	176
A.6: Ergebnisdifferenz nach Netzverfeinerung	178

A.7: Gemessene und korrigierte Nachgiebigkeiten	179
A.8: Klebereigenschaften laut Hersteller	182

Abkürzungen und Symbole

3P, 4P	3-Punkt, 4-Punkt (auch als Indizes)
3PCB	„3-point composite beam bending“ (3-Punkt-Kompositbalken-Biegetest)
7–8YSZ	Yttrium-teilstabilisiertes (tetragonales) Zirkonoxid (ZrO_2 mit 7 bis 8 Gewichtsprozent Y_2O_3 -Anteil)
AlMg	Aluminium-Magnesium-Legierung
APS	atmosphärisches Plasmaspritzen („air plasma spray“)
APS	atmosphärisch plasmagespritzt („air plasma sprayed“)
ASTM	American Society for Testing and Materials (seit 2002: ASTM International)
CMAS	Kalzium–Magnesium–Aluminiumsilikat(e)
CT	Compact-Tension(-Test) zur K_{Ic} -Messung
DCB	Doppel-Kragbalken („double cantilever beam“)
DT	Dehnungstoleranz
EB-PVD	physikalische Gasphasenabscheidung mittels Elektronenstrahl („electron beam physical vapor deposition“)
eff.	effektiv
EFR	Energiefreisetzungsrate
ESZ	ebener Spannungszustand
et al.	„et alii“ (Maskulinum) bzw. „et aliae“ (Femininum); lateinisch für „und andere“ (Autoren)
EVZ	ebener Verzerrungszustand
F90	Schleifkörnung mit mittlerem Durchmesser von 154 μm (nach FEPA F)
FEA	Finite-Elemente-Analyse
FE(M)	Finite-Elemente-(Methode)
FEPA	Europäische Vereinigung der Schleifmittelhersteller (Federation of the European Producers of Abrasives)
F-YSZ	Yttrium-vollstabilisiertes (kubisches) Zirkonoxid (z. B. 13 Gew.% Y_2O_3)
Gew. %	Gewichts- oder Massenanteil in Prozent
GF	Grenzfläche („interface“)
GT	Gasturbine(n)
GuD	Gas- und Dampfturbine(n)
GZO	Gadoliniumzirkonat ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)
HG	Heißgas
HT	Hochtemperatur (hier: $>1000^\circ\text{C}$)
HV	Haftvermittler
IGT	industrielle (stationäre) Gasturbine(n)
krit.	kritisch
m	monoklin
mol. %	Stoffmengenanteil in Prozent (Atomprozent)

MCrAlY	Metall(Co, Ni)-Chrom-Aluminium-Yttrium
MSC	MSC.Software (MacNeal-Schwendler Corporation)
MSC	Master-Sintering-Curve
MSE(T)	„modified single edge cracked geometry subjected to tension“
MW	Mittelwert
NF	neutrale (dehnungsfreie) Faser („neutral axis“)
OF	Oberfläche („surface“)
P80	Schleifpapierkörng. mit mittlerem Durchmesser von 201 µm (nach FEPA P)
ppm(v)	millionster Volumenteil (10^{-6} , „parts per million“)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Randfaser
RT	„Raumtemperatur“ bzw. Zimmertemperatur (21–25°C)
RTM	Harz-Injektionsverfahren („resin transfer moulding“)
s.	siehe
SENUD	„single-edge-notched strip with uniform end displacements“
SEVNB	„single-edge-V-notched beam“
SIF	Spannungsintensitätsfaktor
STABW	Standardabweichung
Std.	Standard
t	tetragonal
t'	metastabil tetragonal (umwandlungsfähig)
TDCB	„tapered double cantilever beam“
Temp.	Temperatur
TET	Turbineneintrittstemperatur („turbine entry temperature“)
TGO	thermisch gewachsenes Oxid („thermally grown oxide“)
Vol. %	Volumenanteil in Prozent
WB	Wärmebehandlung
WDS	Wärmedämmschicht
WLF	Wärmeleitfähigkeit
Wst.-Nr.	Werkstoffnummer nach europäischer Normung
YSZ	Yttrium-teilstabilisiertes Zirkonium(IV)-oxid (Y_2O_3 – ZrO_2)
ZTP	Zeit-Temperatur-Parameter (hier: Hollomon-Jaffe-Parameter)

Symbol | typ. Dimension | Bezeichnung (deutsch, teilw. englisch)

Lateinische Symbole

a	m ² /s	Temperaturleitfähigkeit
a	mm	Kragbalkenlänge
a	mm	Riss- oder Kerblänge
a_0	mm	Anfangskerblänge
A	mm ²	Fläche
b	mm	Balkenbreite
Bi	1	Biot-Zahl
c	J/(kg·K)	spezifische Wärmekapazität
C	mm/N	Nachgiebigkeit („compliance“)
C	1	Konstante im Zeit-Temperatur-Auftrag nach Hollomon-Jaffe
d	mm	Abstand Horizontalriss-Schichtoberfläche
D_s	mm	Proben(stapel)durchmesser
E	GPa	Elastizitätsmodul (Young's modulus)
E_1	GPa	E-Modul des Substratbalkens
E_2	GPa	E-Modul der Schicht
E_k	GPa	E-Modul des Klebers
E_s	GPa	E-Modul der TDCB-Versteifungselemente/-balken
E^*	GPa	effektiver E-Modul
E_{eff}^\perp	GPa	effektiver Out-of-plane-E-Modul
f	1	Rissdichteparameter
F	N	mechanische Kraft (horizontal oder vertikal zum Balken)
F_0	N	Vorkraft
G	GPa	Schubmodul
G	J/m ²	Energiefreisetzungsrate (Risswiderstand, „strain energy release rate“)
G_{Ic}	J/m ²	kritische Energiefreisetzungsrate unter Mode-I-Belastung oder Risswiderstand („fracture/crack resistance“)
$G_{Ic,i}$	J/m ²	minimale kritische Energiefreisetzungsrate (initiales Risswachstum)
h_1	mm	Trägerbalkendicke
h_2	mm	Schichtdicke
h_k	mm	Filmdicke des Klebers
h_c	mm	Abstand Horizontalriss-Grenzfläche
H	mm	Streifenlänge
ΔH	µm	Längenänderung (gesamt, extrapoliert)
ΔH_o	µm	Längenänderung (bis Vorkraft, extrapoliert)
ΔH_m	µm	Längenänderung (gemessen mit Wegmesssystem)
I_y	mm ⁴	axiales Flächenträgheitsmoment
j_Q	W/m ²	Wärmestromdichte

K_I	MPa·√m	Spannungsintensitätsfaktor unter Mode-I-Belastung (senkrechte Rissöffnung)
K_{Ic}	MPa·√m	kritischer Spannungsintensitätsfaktor unter Mode-I-Belastung oder Bruchzähigkeit („fracture toughness“)
K_{II}	MPa·√m	Spannungsintensitätsfaktor unter Mode-II-Belastung
K_{Ic}/E	√m	bruchmechanische Dehnungstoleranz
l	mm	Auflagerabstand 3-Punkt-Biegung
L_0	mm	Messbasis des Wegaufnehmers (Ausgangslänge)
m	N/mm	Kraft-Weg-Anstieg
m	1/mm	CDCB-Geometriefaktor
m_a	N/mm	Messachsensteifigkeit (ohne Probe)
m_s	N/mm	Anstieg der Rückentlastungskurve mit MCT-Probe
m_T	K/mm	Temperaturgradient
\dot{m}	kg/s	Gasmassenstrom
M_b	Nm	Biegemoment
n	N	Offset zur Abszisse der Kraft-Weg-Anpassungsgerade
P	%	Porosität
Q	kJ/mol	Aktivierungsenergie (Diffusion, Sintern)
\dot{Q}	W	Wärmestrom
r	mm	Abstand von der Rissspitze
R	m	Krümmungs- oder Biegeradius
R	J/(mol·K)	universelle Gaskonstante (Zahlenwert: 8,314)
s_m	mm	Abstand der äußeren Biegewegaufnehmer
S_b	Nm ²	Biegesteifigkeit
S_{pq}	1/GPa	Elemente der Nachgiebigkeitsmatrix
t	s	Zeit
t_0	mm	Dicke der Probe bzw. des Probenstapels im MCT-Test
t'	min	quasi-isotherme Sinterzeit
T	°C, K	Temperatur
T_A	°C	Anfangstemperatur
T_a	°C	Kompressoreintrittstemperatur
T_c	°C	Turbineneintrittstemperatur
u	μm	Gesamtverschiebung bei (T)DCB-Test
\tilde{u}	μm	Eindringtiefe einer Kugel in eine Ebene
U	J	Verzerrungsenergie („strain energy“)
w	μm	Balkendurchbiegung in z-Richtung
\bar{w}_{KA}	μm	gemittelte Durchbiegung aller Punkte mit Kraftangriff
W	mm	Probenbreite (CT, MSE(T))
\dot{W}_{\max}	kW	Turbinen-Maximalleistung
W_{avail}	J	Verfügbare Energie zum Rissantrieb
x	mm	(Balken-)Längenkoordinate
Y	1	Geometriefunktion für den Spannungsintensitätsfaktor
z	mm	Schichtdickenkoordinate (Höhe)

z_0	mm	z-Position der neutralen Balkenfaser
Z	1	Faktor für Energiefreisetzungsrate eines Randrisses
Griechische Symbole		
α	W/(m ² K)	Wärmeübergangskoeffizient
α	1/K	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
δ_w	µm	Durchbiegungsdifferenz (gesamt, extrapoliert)
$\delta_{w,m}$	µm	Durchbiegungsdifferenz (gemessen mit Maytec-Biegemesssystem)
$\delta_{w,0}$	µm	Durchbiegungsdifferenz (bis Vorkraft, extrapoliert)
Δ		Differenz, Änderung
ε	%	Dehnung oder Schwindung
ε'	%	quasi-isotherme Schwindung
$\dot{\varepsilon}'$	1/s	quasi-isotherme Schwindungsrate
ε_T	%	Spannungsfreie Dehnung (z. B. infolge Kriechens, Sinterns, plastischer Deformation, Phasentransformation)
$\varepsilon_{el}, \varepsilon_{elast}$	%	elastische Dehnung
$\dot{\varepsilon}'_{\infty}$	1/s	präexponentieller Faktor der quasi-isothermen Schwindungsrate
θ	Grad	Raumwinkel in xy-Ebene
κ	1	Schubkorrekturfaktor
λ	W/(mK)	Wärmeleitfähigkeit
ν	1	Querkontraktions- /Poissonzahl
Θ	s/K	Kenngröße für den Wärmeeintrag bzw. die Gefügeveränderungen beim Master-Sintering-Curve-Modell
ρ	g/cm ³	Massendichte
ρ_d	g/cm ³	Massendichte des porenfreien (dichten) Materials
ρ_r	%	relative Dichte
σ	MPa	mechanische Spannung
σ_{ik}	MPa	Komponenten des Spannungstensors
τ	MPa	Schubspannung
φ	Grad	Scherinduzierter Rotationswinkel des Balkenelements
ψ	Grad	Mischungswinkel (gemischte Mode-Belastung)

Indizes

I (röm.)	Rissöffnungsmode I
II (röm.)	Rissöffnungsmode II
=	senkrecht zur Spritzrichtung, in-plane, horizontal, interlamellar, lateral, planar
\perp	parallel zur Spritzrichtung, out-of-plane, vertikal, Segmentierung, orthoplanar
c	kritisch
$\Delta\alpha$	aufgrund der Ausdehnungsfehlpassung
HG	Heißgas
HVS	Haftvermittlerschicht
i	initial
KA	Kraftangriff
WDS	Wärmedämmschicht
*	effektiver Kennwert
O	Vollzylinder
\cap	Halbzylinder

Andere Symbole und Schreibweisen

\varnothing	mm	Zylinderdurchmesser
t@T	h@°C	Auslagerungszeit bei Temperatur
{hkl}		Miller'sche Indizes, Ebenenfamilie (symmetrisch äquivalente Ebenen)
$\langle uvw \rangle$		Richtungsindizes, Richtungsfamilie (symmetrisch äquivalente Richtungen)

1 Einleitung

Im Zuge des mit der Energiewende¹ verbundenen Ausbaus dezentraler, fluktuierender Stromproduktionskapazitäten werden zunehmend flexible Energieerzeugungsanlagen zur Gewährleistung der Netzstabilität und Versorgungssicherheit benötigt. Aufgrund ihrer Schnellstartfähigkeit (<35 Minuten [2]) sowie der vergleichsweise niedrigen CO₂-Emissionen² eignen sich moderne Gaskraftwerke hierfür im besonderen Maße.

Der elektrische Netto-Wirkungsgrad ihrer Hauptkomponente, der stationären Gasturbinen (IGT), konnte seit Mitte der 80er Jahre von 25–28 % [2] auf inzwischen 40 % [3] erhöht werden. In Kombination mit einer die Abgaswärme nutzenden Dampfturbine werden heute im GuD-Kraftwerk über 60 % erzielt und damit etwa 1,5-mal so viel wie bei der Kohleverstromung (Abb. 1.1) [4] [251].

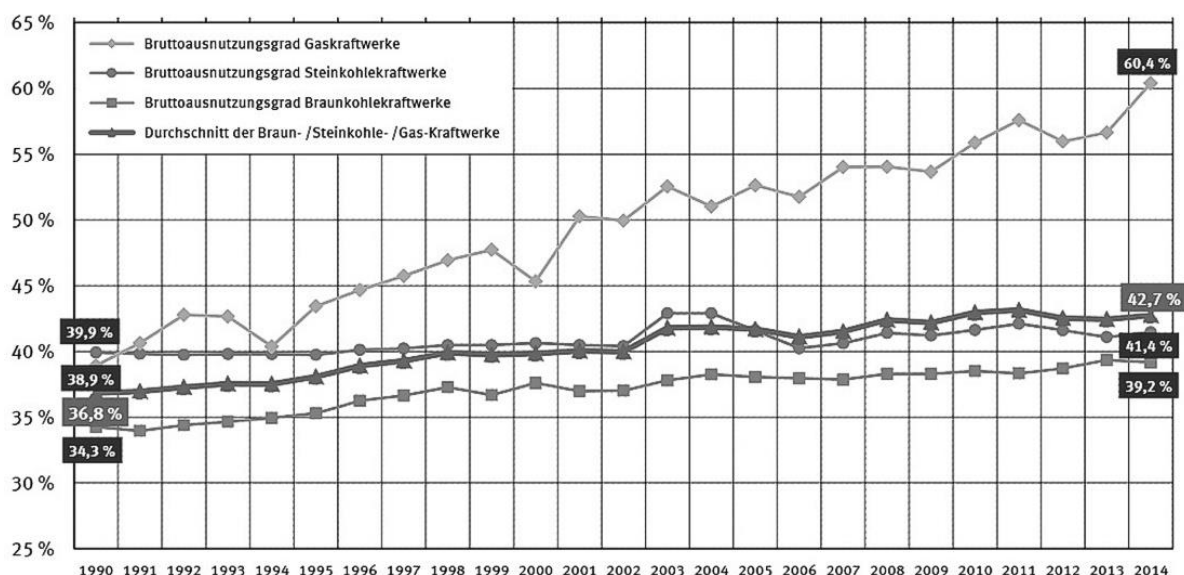


Abb. 1.1: Elektrischer Brutto-Brennstoffnutzungsgrad fossiler Kraftwerke in der BRD (1990–2014) [250]

Im Fokus aktueller Entwicklungsaktivitäten stehen weitere Effizienzsteigerungen, welche vor allem auch durch eine Erhöhung der Turbineneintrittstemperatur von derzeit ca. 1500–1600°C [5] bei gleichzeitiger Reduktion des Kühlluftdurchflusses realisiert werden sollen. Letzteres scheitert derzeit noch an der begrenzten Zuverlässigkeit der zum Schutz der metallischen Komponenten applizierten keramischen Wärmedämmschichten (WDS). Diese verlängern zwar die Lebensdauer der heißgasführenden Teile, müssen jedoch überkühlt werden, um einen möglichen

¹ Laut [1] der Übergang von der Nutzung nicht-nachhaltiger fossiler Energieträger sowie der Kernenergie hin zu einer Energieversorgung mittels nachhaltiger erneuerbarer Energien.

² Erdgas-GuD-Anlagen besitzen mit derzeit etwa 350 g/kWh die geringsten spezifischen CO₂-Emissionen aller fossilen Kraftwerke und damit nur etwa halb so viel wie moderne Steinkohleanlagen [249].

Funktionsverlust durch Abplatzung kompensieren zu können. Aufgrund der Komplexität der dem Versagen vorausgehenden Schädigungsprozesse sowie Qualitätsschwankungen in der Fertigung ist es bisher nicht möglich, genaue Vorhersagen über die sichere Einsatzdauer der Schichten zu treffen bzw. sie vollständig in das Maschinendesign zu integrieren.

Um die Versagensursachen insbesondere bei langer stationärer Betriebsdauer besser zu verstehen und somit zukünftig den drohenden Funktionsverlust verlässlich abschätzen zu können, ist die genaue Kenntnis der relevanten Materialkennwerte in Abhängigkeit von der thermomechanischen Belastungshistorie unabdingbar. Hiermit können bestehende theoretische Lebensdauermodelle kalibriert und realitätsnähere Ansätze zur quantitativen Beschreibung der Schädigung entwickelt werden.

In früheren Arbeiten zur mechanischen Charakterisierung von WDS wurden meist Standardmessverfahren, die ursprünglich für die Kennwertermittlung an dichten, isotropen, homogenen, linear-elastischen Materialien vorgesehen sind, genutzt. Da der in IGT verwendete Schichtwerkstoff jedoch stark vom diesem Eigenschaftsprofil abweicht, ist die Validität der bisher gewonnenen Ergebnisse zu hinterfragen. Des Weiteren bilden die in der Literatur beschriebenen thermischen Vorbelastungen – vor allem hinsichtlich des stationären Langzeitbetriebes – die Bedingungen im realen Einsatz (stationärer Thermogradient, Haftung auf metallischem Substrat) oft nicht adäquat ab.

Die vorliegende Arbeit zielt daher zunächst auf die Weiter- und Neuentwicklung angepasster Testverfahren zur Ermittlung der mechanischen Schichteigenschaften – speziell Steifigkeit und Risswiderstand, da diese für die Komponentenlebensdauer bestimmend sind. Sie sollen sowohl in den beiden Hauptrichtungen (planar/orthoplanar) als auch abhängig von der thermischen Vorbelastung gemessen werden können. Für Letztere werden spezielle Ofenauslagerungen vorgenommen, die den Bedingungen während der stationären Phase des Gasturbinenbetriebs ähnlich sind (gezwungenes Sintern). Die Untersuchungen erfolgen an atmosphärisch plasma-gespritzten Produktionsschichten, da diese in IGT vorrangig zum Einsatz kommen. Schließlich sollen mit den gewonnenen Daten über einen phänomenologischen Ansatz Eigenschaftsvorhersagen im realen Bauteil ermöglicht werden. Zur Überprüfung des Modells stehen Proben einer im Feld belasteten Turbinenkomponente zur Verfügung.

2 Stand des Wissens

2.1 Wärmedämmschichten in stationären Gasturbinen

2.1.1 Einsatz und Funktion

In stationären bzw. industriellen Gasturbinen wird eingesaugtes Gas niedriger Temperatur (= Umgebungsluft) im *Kompressor* unter Temperaturerhöhung verdichtet und anschließend durch Zugabe und Zündung von Brennstoff (Erdgas/-öl) in der *Brennkammer* schlagartig erwärmt. Durch die gleichzeitig einsetzende Volumenexpansion kann schließlich in der eigentlichen *Turbine* bzw. am Rotor mechanische Arbeit verrichtet werden (s. Anhang A). Diese Arbeit – reduziert um den zum Betrieb des Kompressors benötigten Anteil (ca. 50 %) – wird zum Antrieb eines Generators und somit zur Stromerzeugung genutzt.

An kritischen Bereichen der GT werden zusätzlich zu einem Kühlmedium (Luft oder Dampf) zum Schutze der dem Heißgas (HG) ausgesetzten Komponenten keramische Schutzschichten eingesetzt (Abb. 2.1–Abb. 2.3, Anhang A). Speziell betrifft dies Wärmedämmschichten auf:

- metallischen Hitzeschildkacheln in der Brennkammer (1),
- Übergangsstücken, welche bei manchen konstruktiven Ausführungen das HG von den Brennkammern zu den Turbinen-Leitschaufeln führen sowie
- Schaufeln der Hochdruckturbine, speziell Leitschaufeln (2) und die Laufschaufeln der ersten und zweiten Stufe (3).

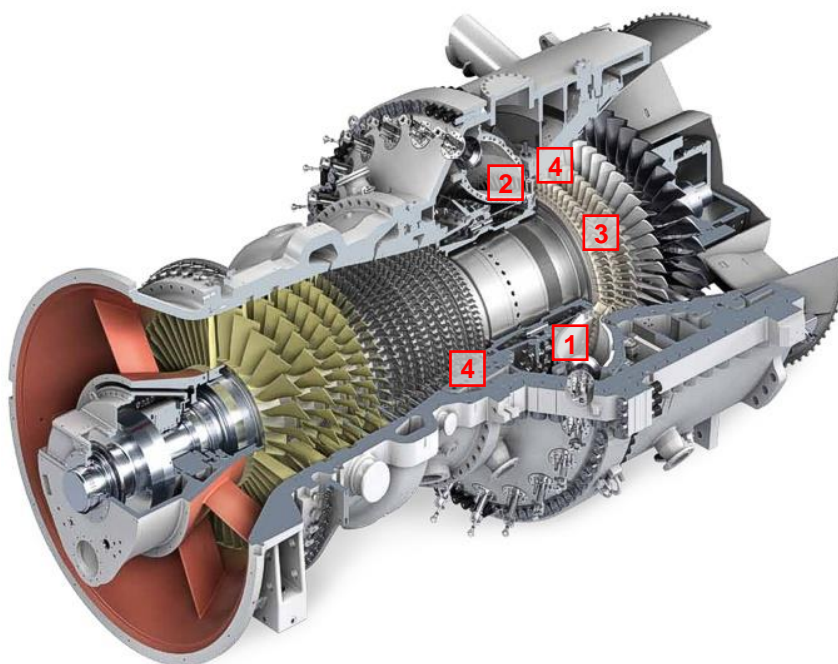


Abb. 2.1: Siemens Gasturbine SGT5-4000F (307 MW) [6]

Abreibbare Dichtringe (4), auch „Einlaufschichten“, schließen die Lücke zwischen Schaufelspitze und Gehäuse und können – wie der Name schon sagt – im Betrieb bei Längenänderung der rotierenden Schaufeln infolge thermischer und Kriechdehnung abgerieben werden.



Abb. 2.2: Beschichtete Leitschaufel [7] und Turbinenlaufschaufeln der 1. und 2. Stufe [8] [9]



Abb. 2.3: Wartung von Hitzeschildkacheln in der Ringbrennkammer (z. B. SGT5-4000F) [10]

Funktion

Die vorrangige Funktion keramischer WDS besteht darin, die Temperatur der sie tragenden metallischen Maschinenkomponenten zu reduzieren und somit einen längeren Betrieb dieser Bauteile zu ermöglichen (ca. Faktor 2–3 [11]). Bei gleicher angestrebter Lebensdauer kann dadurch der Kühlluftbedarf verringert und der elektrische Brennstoffnutzungsgrad gesteigert werden. Darüber hinaus werden rasche Temperaturveränderungen abgemildert. Die Verwendung von Einlaufschichten bewirkt aufgrund ihrer Dichtungsfunktion ebenfalls eine Verbesserung der Turbineneffizienz [12].

Abb. 2.4 zeigt einen typischen Temperaturverlauf über den Querschnitt einer beschichteten Turbinenschaufel. Über kleine Öffnungen gelangt die Kühlluft an die Schaufeloberfläche und bildet dort einen zusätzlichen Isolationsfilm (links). Die

gesamte Temperaturdifferenz von der Substrat-Innenfläche (rechts, T_{back}) zur WDS-Oberfläche (links, T_H) beträgt ca. 400 K (850–1250°C). Das Kühlgas ist ca. 550°C „kalt“ (T_C). Angedeutet wird ebenfalls die durch den Sintereffekt der porösen Keramik (s. Abschnitt 2.3.1) verursachte Erhöhung des Temperaturverlaufes im Gesamtsystem.

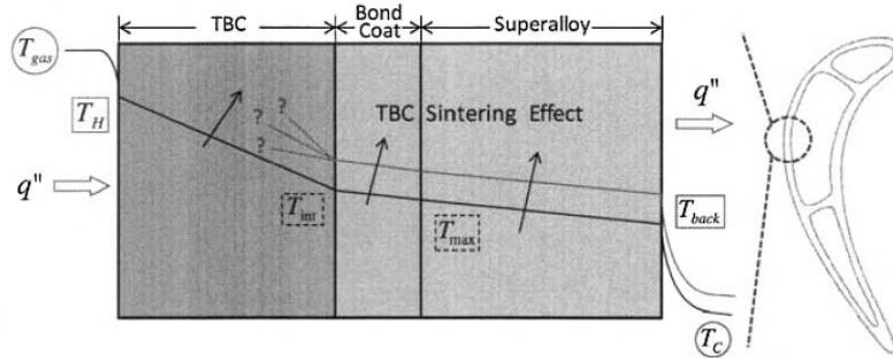


Abb. 2.4: Einfluss des Sinterns auf das Temperaturprofil einer WDS [13]

Gemäß dem Fourier'schen Gesetz

$$\frac{\dot{Q}}{A} = \lambda_{WDS} \cdot \Delta T \cdot \frac{1}{h_{WDS}} \quad (2.1)$$

werden bei einer Wärmeleitfähigkeit (WLF) λ_{WDS} von ca. 1 W/(mK) und einem Flächenstrom \dot{Q}/A um 1 MW/m² je nach Schichtdicke h (z. B. 300 µm) innerhalb der keramischen Deckschicht Temperaturgradienten in der Größenordnung 1°C/µm erreicht [14].

Nach [15] kann der durch den Einsatz keramischer WDS reduzierte Kühlluftmassenstrom einer Turbinenschaufel $\dot{m}_{K,WDS}$ über

$$\dot{m}_{K,WDS} = \frac{\dot{m}_K}{1 + Bi_{WDS}}, \quad Bi_{WDS} = \frac{\bar{\alpha}_{HG} h_{WDS}}{\lambda_{WDS}} \quad (2.2)$$

abgeschätzt werden. \dot{m}_K ist hierbei der benötigte Kühlluftstrom einer ungedämmten Schaufel und Bi_{WDS} die Biot-Zahl der WDS, also der Quotient aus Wärme(leit)widerstand und Wärmeübergangswiderstand ($\bar{\alpha}_{HG}$...mittlerer Wärmeübergangskoeffizient HG/WDS). Für typische Werte von $\bar{\alpha}_{HG} = 3000$ W/(m²K), $h_{WDS} = 0,3$ mm und $\lambda_{WDS} = 1$ W/(mK) bedeutet dies eine theoretisch mögliche Reduktion von fast 50%.

Neben der Wärmeleitung (Konduktion) soll auch das Durchdringen der Strahlungswärme des HG zum metallischen Grundwerkstoff eingeschränkt werden. Hemisphärische Transmissions- und Reflektionsspektren plasmagespritzter 8YSZ-Schichten finden sich z. B. in [16].

2.1.2 Aufbau

Eine „Wärmedämmschicht“ ist genau betrachtet ein Verbundsystem aus einer äußeren keramischen Deckschicht (engl. „top coat“, bei atmosphärisch plasmagespritzten (APS) Schichten ca. 200–1200 µm dick) die auf eine oxidationsbeständige Haftvermittlerschicht (HV, engl.: „bond coat“, Dicke ca. 50–200 µm) aufgebracht wird (Abb. 2.5, Abb. 2.6). Letztere dient zur Anbindung der Deckschicht an das metallische Substrat (i. d. R. eine Ni- oder Co-Basislegierung) sowie als Oxidations- bzw. Hochtemperatur(HT)-Korrosionsschutz.

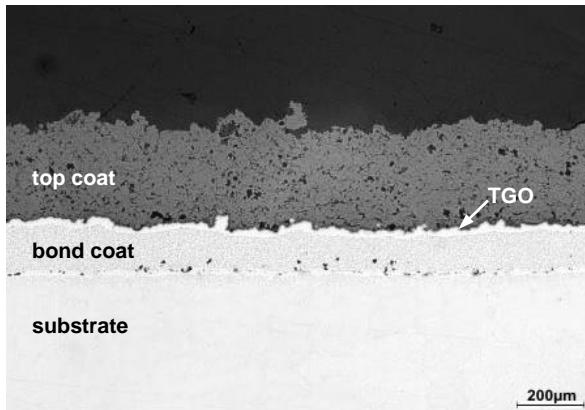


Abb. 2.5: Gefüge eines ausgelagerten plasmagespritzten WDS-Systems (Querschliff) [17]

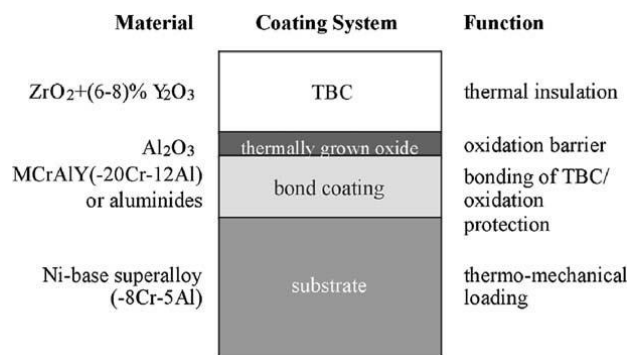


Abb. 2.6: Komponenten des WDS-Systems und deren Funktionen [18]

Während der thermischen Belastung im Betrieb (Temperatur der HV-Schicht >700°C) bildet sich an der Grenzschicht zur Keramik infolge eindringenden Sauerstoffs ein Oxid (engl. „thermally grown oxide“, TGO), welches 1–10 µm dick ist und idealerweise aus α-Al₂O₃ besteht. Es sollte langsam, gleichmäßig und defektfrei wachsen und zur Behinderung der weiteren Oxidation des HV einen guten Diffusionswiderstand durch geringe Sauerstoffionendiffusivität aufweisen [19]. Trotzdem spielt das TGO oft eine entscheidende Rolle bei Delamination/Versagen der WDS (Abschnitt 2.3.1).

Haftvermittlerschicht

In stationären GT finden wegen der größeren Modifikationsmöglichkeiten hinsichtlich chemischer Zusammensetzung fast ausschließlich Auflageschichten aus der MCrAlY-Familie Verwendung [20]. Diese werden z. B. mittels thermischer Spritzverfahren aufgebracht und haften auf dem Grundwerkstoff über den Mechanismus der mechanischen Verhakung sowie der physikochemischen Adhäsion. Das „M“ steht für das Basismetall der Legierung (normalerweise Ni, Co oder einer Kombination). Die Elemente sind jeweils auch Bestandteil des Substratmaterials, wodurch eine gute Haftung durch niedrige thermische Ausdehnungsfehlpassung sichergestellt wird. Sie steigern die thermodynamische Gefügestabilität und mechanische Festigkeit. Al ist genau wie Cr Bestandteil des Grundwerkstoffes und leistet den Hauptbeitrag zur Festigkeit sowie einen Teilbeitrag zum Oxidationswiderstand. Cr trägt bis 816°C zum

Oxidationswiderstand bei und vermindert den zur Bildung von Aluminiumoxid-Zunder erforderlichen Al-Gehalt. Es gewährt Schutz vor HT-korrosion verringert aber zugleich die Kriechfestigkeit. Y bzw. „X“, falls nicht Yttrium damit gemeint ist, steht für Y, Si, Ta, Hf oder andere sauerstoffaktive Elemente, welche alle die Oxidationsrate herabsetzen und die Haftung der gebildeten Aluminium- und Chromoxid-Zunderschichten insbesondere bei zyklischer Beanspruchung und damit die Lebensdauer erhöhen. Durch das Zulegieren von 1–2 % Rhenium [21] werden die mechanischen Eigenschaften wie Kriech- und Ermüdungsfestigkeit bei hohen Temperaturen verbessert und Diffusionsprozesse, die zur Al-Verarmung der HV-Schicht (Verringerung der Oxidationsbeständigkeit) sowie u. U. zur Porenbildung im Substrat gemäß Kirkendall-Effekt führen, reduziert [20]. Die genaue Zusammensetzung des MCrAlY-Systems wird so eingestellt, dass ein optimales Verhältnis zwischen Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit sowie mechanischer Schichtzähigkeit vorliegt. NiCrAlY Schichten sind dabei generell am wenigsten oxidationsgefährdet während CoCrAlY-Systeme gute HT-Korrosionsfestigkeit aufweisen. [19] [22] [23]

Deckschicht

Wegen seiner niedrigen (vertikalen) thermischen Leitfähigkeit (Abb. 2.7), einem den als Grundwerkstoff verwendeten Superlegierungen ähnlichen lateralen Ausdehnungskoeffizienten (APS 7YSZ: $\sim 10,7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) [22] [24] und der im Vergleich zu anderen Keramiken herausragenden mechanischen Eigenschaften (hohe Festigkeit und Thermoschockbeständigkeit) wird fast ausschließlich Yttrium-teilstabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) als Deckschichtmaterial verwendet. Technischer Standard ist hierbei 7YSZ mit ca. 7 Gew.% Yttriumoxid.

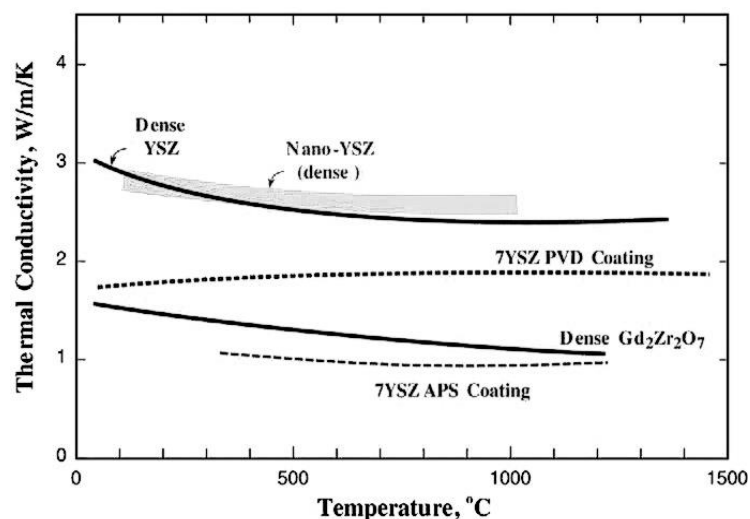


Abb. 2.7: Vertikale WLF von YSZ (poröses Schichtgefüge, dicht) [25]

2.1.3 Applikation, Gefüge und Qualitätskontrolle

Für die Applikation keramischer (Deck-)Schichten auf GT-Komponenten kommen in der industriellen Fertigung das atmosphärische Plasmaspritzen (engl.: „atmospheric/air plasma spray“, APS) sowie die Abscheidung aus der Gasphase (engl.: „electron beam physical vapor deposition“, EB-PVD) zum Einsatz. Die mit dem zuletzt genannten Verfahren erzeugten Schichten eignen sich aufgrund ihrer höheren Thermoschockbeständigkeit besonders zum Einsatz in Flugtriebwerkskomponenten sowie thermozyklisch hochbelasteten Schaufeln stationärer GT (Laufschaufeln der ersten Turbinenstufe). Die Vorteile von APS-Schichten liegen in den großen Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Porosität und Zusammensetzung, den wegen der prozesstechnischen Einfachheit und Reife bis zum Faktor 10 [26] niedrigeren Investitions- und Produktionskosten, einem besseren Isolationsvermögen aufgrund höherer Porosität bzw. niedrigerer effektiver Wärmeleitfähigkeit (Abb. 2.7) sowie größeren herstellbaren Schichtdicken (bis 2 mm im Turbinen-Brennkammerbereich [20] (EB-PVD: max. 300 µm [27])). Aus den genannten Gründen werden in stationären GT hauptsächlich APS-Deckschichten verwendet.

Das atmosphärische (Gleichstrom-)Plasmaspritzen gehört zu den sogenannten Thermischen Spritzverfahren (auch thermokinetische Beschichtungsverfahren), „bei denen Spritzzusätze innerhalb oder außerhalb von Spritzgeräten an-, auf- oder abgeschmolzen und auf vorbereitete Oberflächen aufgeschleudert werden. Die Oberflächen werden dabei nicht aufgeschmolzen.“ [28]. Ein wesentlicher Vorteil des thermischen Spritzens besteht somit darin, dass i. d. R. keine unzulässige Temperaturbeanspruchung des Substrats während des Beschichtens und somit auch keine Gefügeänderung des Grundwerkstoffes auftritt (max. Oberflächen(OF)-Temp.: 300°C [29]). Die nötige Wärme wird elektrisch (Lichtbogen, Plasma), durch Verbrennung (Brenngas-Sauerstoff-Flamme) oder mittels Strahlung (Laser) erzeugt. Die erforderliche kinetische Energie liefern in der Regel Gasströmungen. Inzwischen existieren zahlreiche Verfahren zur Applikation thermischer Spritzschichten, die sich infolge verschiedener Spritzprinzipien und Energieträgerarten u. a. hinsichtlich Partikelgeschwindigkeit und Schmelztemperatur unterscheiden (Abb. 2.8).

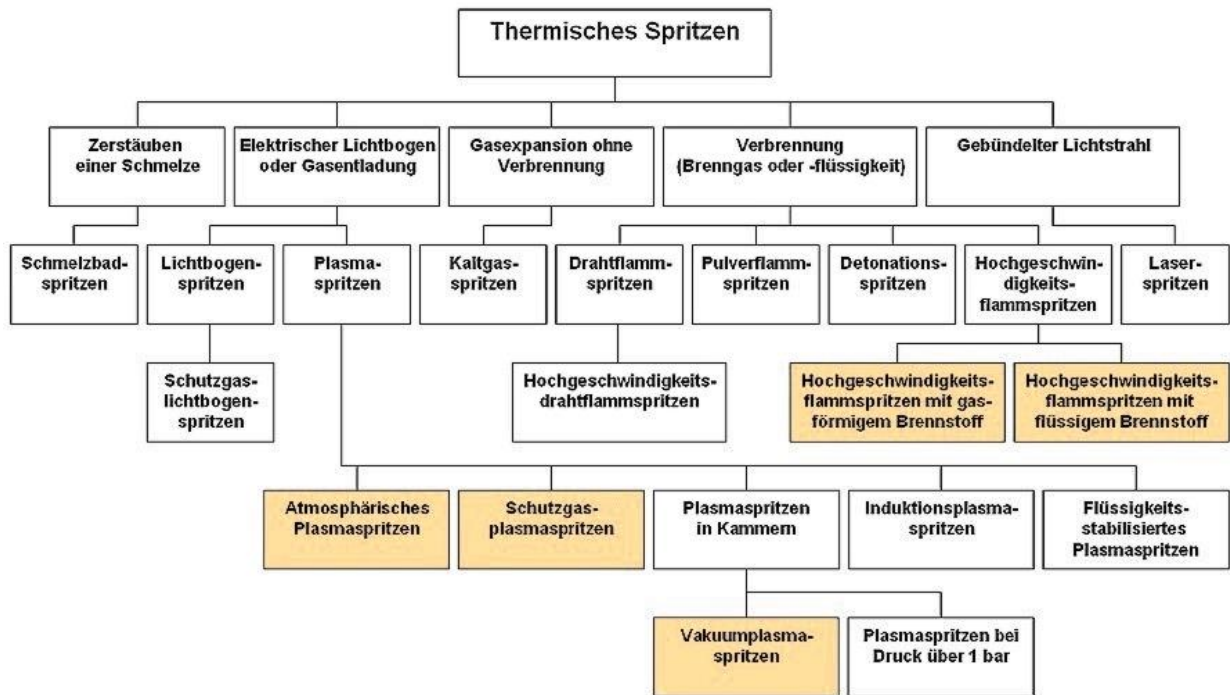


Abb. 2.8: Einteilung thermischer Spritzverfahren nach DIN EN 657 (hervorgehoben: Verfahren zur Applikation von HV und Deckschichten in IGT)

Das Prinzip des „atmosphärischen“ d. h. an Luft ausgeführten Plasmaspritzens zeigt Abb. 2.9. Pulverteilchen durchqueren einen bis zu 15000 K heißen Plasmastrahl, schmelzen dabei an oder auf und prallen, angetrieben vom Impuls des Trägergases (meist Argon, manchmal Stickstoff), auf das Substrat. Dabei deformieren sie zu einer „Pfannkuchen-Form“ („splats“, Abb. 2.10) und formen infolge der Kanonen- oder Werkstückbewegung lagenweise eine Schicht. [22] [252]

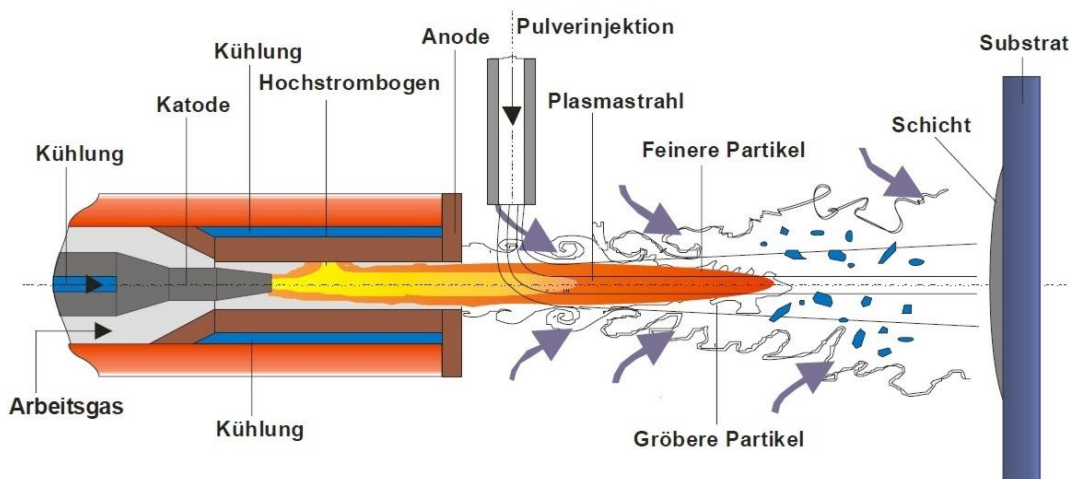


Abb. 2.9: Prinzip des atmosphärischen Plasmaspritzens [30] [31]

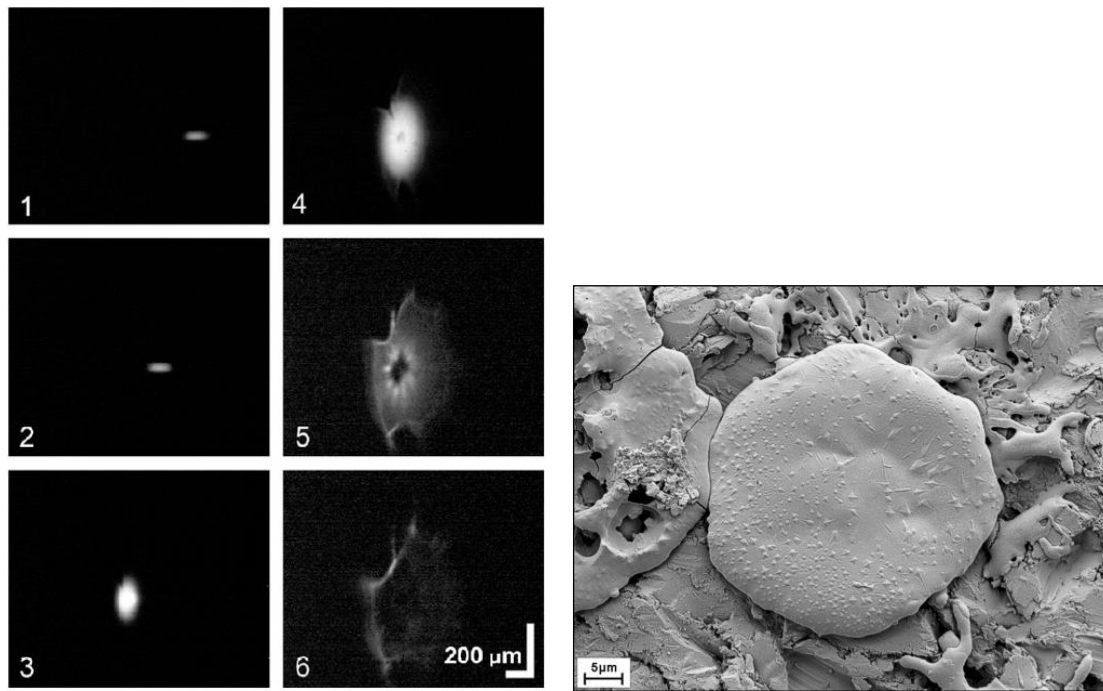


Abb. 2.10: Fortlaufende Bilder eines plasmagespritzten YSZ-Teilchens, vor und während des Aufpralls auf ein Quarz-Substrat (Bildrate: 1 Mio. 1/s) [32] (links) und erstarrtes Tröpfchen nach dem Aufprall („splat“) [252] (rechts)

Die bei APS unvermeidliche Berührung der geschmolzenen Partikel mit dem Luftsauerstoff führt insbesondere bei metallischen Pulvern während der Flugphase zu einer Oxidation des Beschichtungsmaterials. Wegen der relativ kurzen Verweildauer der Pulverteilchen im heißen Plasmaström wird kein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht. Des Weiteren erfährt das Substrat durch die Luftverwirbelungen eine konvektive Kühlung. Infolge der schnellen Abkühlung nach dem Aufprall können Fladengrenzen und Porosität (ca. 10–25 Vol.%) nicht über Diffusion eliminiert werden und es treten Abkühlspannungen (Zugspannungen infolge des Schrumpfprozesses) auf. [22]

Haftungsmechanismus

Der Haftungsmechanismus thermisch gespritzter Schichten besteht vorrangig in der mechanischen Verklammerung. Begünstigt durch eine z. B. mittels Sandstrahlen (Korund) aufgeraute und somit aktivierte Oberfläche (Erhöhung der freien Oberflächenenergie) und unterstützt von Kapillarkräften dringen die schmelzflüssigen Partikel infolge ihrer hohen kinetischen Energie in Unebenheiten und Hinterschneidungen ein, wo sie Wärme an das kältere Grundmaterial abgeben und erstarren. Dies führt zu einer formschlüssigen Verankerung. Des Weiteren werden Rauheitsspitzen umflossen und die im Zuge des Erstarrungsvorgangs einsetzende Schrumpfung des Spritzgutes bedingt zusätzlich eine kraftschlüssige Komponente. Der Bindemechanismus durch Adhäsion infolge Diffusion zwischen Partikel und

Grundwerkstoff ist im Gegensatz zu EB-PVD-Schichten wegen der schnellen Abkühlung von geringerer Bedeutung. [33]

Gefüge und transversale Isotropie

Als Ergebnis des „Bombardements“ mit geschmolzenen Pulverteilchen entsteht eine lamellare Anordnung abgeflachter erstarrter Tropfen („splats“), die im Fall von YSZ im Inneren ein säulenartig-kristallines Gefüge (Korngröße: ca. $0,25\ \mu\text{m}$) aufweisen (Abb. 2.11). Zwischen den Fladengrenzen sind Poren und evtl. Oxideinschlüsse vorhanden. Mikrorisse treten sowohl zwischen als auch innerhalb der Lamellen auf. Haftungsreduzierende Horizontalrisse entstehen vor allem infolge einer zu schnellen Abkühlung der Tropfen. Sie beeinflussen zusammen mit der rauen Haftgrund-Grenzfläche die Thermoschockbeständigkeit der APS-Schichten negativ, sind aber zugleich auch für deren niedrige thermische Leitfähigkeit verantwortlich. Eine bessere Haftung kann somit bei höheren Applikationstemperaturen erreicht werden. Vertikalrisse (engl. „segmentation cracks“) bauen horizontale Spannungen innerhalb der Schicht ab. Zugleich reduzieren sie den effektiven Elastizitätsmodul (E^* , s. auch Abschnitt 2.5.1) und verbessern somit die Dehnungstoleranz (DT) und thermozyklische Lebensdauer ohne jedoch die WLF zu beeinflussen.

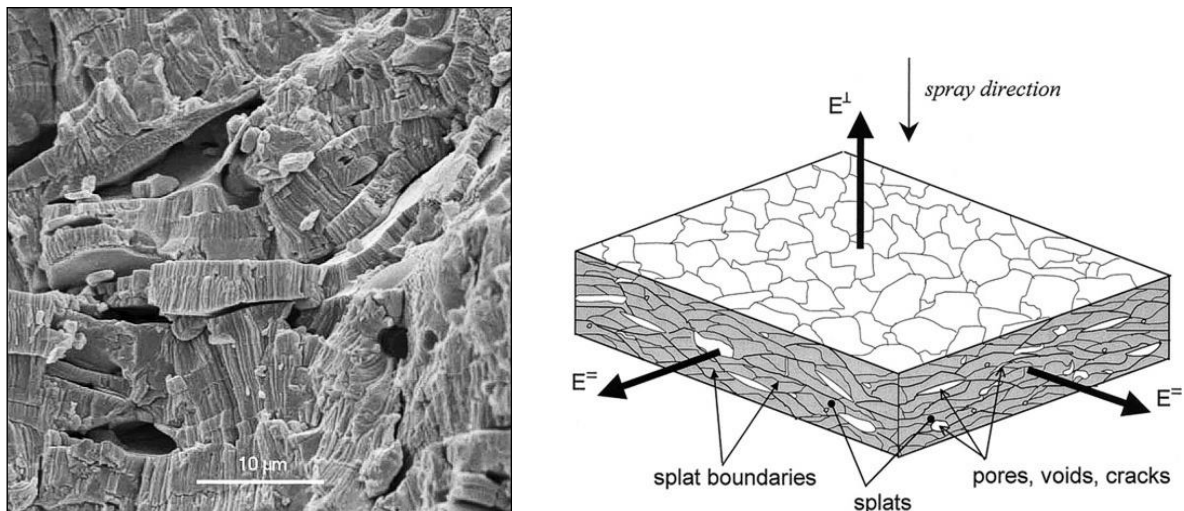


Abb. 2.11: REM-Aufnahme des Gefüges einer APS YSZ-Schicht [34] und schematische Darstellung des Gefüges einer plasmagespritzten keramischen Schicht mit angezeigter Anisotropie der Steifigkeit [35]

Der Gefügebau kann näherungsweise als transversal isotrop bezeichnet werden, mit der Spritzrichtung als Vorzugsrichtung (z bzw. 3) und der Schichtebene als isotrope Ebene (x - y bzw. 1-2). Für ein homogenes Material wäre die Nachgiebigkeitsmatrix³ S_{pq} , welche Teil des inversen elastischen Materialgesetzes

³ Notation des Nachgiebigkeitstensors nach W. Voigt

$$\varepsilon_p = \sum_{q=1}^6 S_{pq} \sigma_q, \quad p = 1 \dots 6 \quad (2.3)$$

(hier in Voigt'scher Darstellung) ist,

$$S_{pq} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & & & \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & & 0 & \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & & & \\ & & & S_{44} & & \\ & 0 & & & S_{55} & \\ & & & & & S_{66} \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

mit den Elementen

$$\begin{aligned} S_{11} = S_{22} &= \frac{1}{E^=}, & S_{12} = S_{21} &= -\frac{\nu^=}{E^=}, & S_{13} = S_{23} = S_{31} = S_{32} &= -\frac{\nu^{\perp=}}{E^{\perp}} = -\frac{\nu^{\perp}}{E^=}, \\ S_{33} &= \frac{1}{E^{\perp}}, & S_{44} = S_{55} &= \frac{1}{G^{\perp}}, & S_{66} = 2(S_{11} - S_{12}) &= \frac{2(1 + \nu^=)}{E^=}, \end{aligned}$$

wobei

$E^=$ ($E_{11} = E_{22}$)... E-Modul bei einachsigem Zug/Druck in der isotropen Ebene (E_T in Abb. 2.11),

$\nu^=$ ($=\nu_{12} = \nu_{21}$)... Querkontraktion i. d. Ebene aufgrund v. Zug/Druck i. d. Ebene,

E^{\perp} ($=E_{33}$)... E-Modul b. einachsigem Zug/Druck senkrecht z. isotropen Ebene (E_L in Abb. 2.11),

ν^{\perp} ($=\nu_{13} = \nu_{23}$)... Querkontraktion senkrecht z. Ebene aufgrund v. Belastung i. d. Ebene,

$\nu^{\perp=}$ ($=\nu_{31} = \nu_{32}$)... Querkontraktion i. d. Ebene aufgrund v. Belastung senkrecht z. Ebene,

$G^{\perp} = G_{31} = G_{32}$... Schubmodul entlang der Ebenen(normalen) parallel z. Vorzugsrichtung.

In diesem Fall könnte das elastische Materialverhalten von WDS global anhand von fünf, die Inhomogenitäten wie Hohlräume und Risse erfassenden, effektiven Parametern beschreiben werden.

Qualitätssicherung

Die Qualitätskontrolle bei WDS erfolgt üblicherweise durch die Entnahme einer oder mehrerer Proben aus einer Serie oder die Herstellung eines Dummies, der z. B. neben dem eigentlichen Bauteil angeordnet ist. Anschließend werden materialografische Schliffe hergestellt und mit Hilfe eines Licht- und/oder Elektronenmikroskops sowie einer Bildanalysesoftware qualitativ und quantitativ beurteilt. Größen wie Dicke, Porositätsgrad, Rissdichte und -orientierung können bestimmt werden. Es müssen jedoch stets Schichtgeometrie und Farbgrenzen durch den Anwender vordefiniert werden.

Die Vorgehensweise ist nicht optimal, wird jedoch aus Mangel an geeigneten Alternativen hauptsächlich angewendet. Nachteile ergeben sich zum einen aus der nicht zerstörungsfreien Charakterisierungsmethodik, zum anderen ist es schwer, die ausgewählten Gefügeparameter reproduzierbar und objektiv zu ermitteln. Darüber

hinaus kann das Einhalten der Qualitätsnorm nur zeitverzögert festgestellt wurden und es ist nicht möglich, alle Produkte zu testen. Die beim Dummie vorhandene geringere thermische Masse und das im Vergleich zum Originalbauteil relativ große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis stellen dessen qualitative Vergleichbarkeit in Frage. Der hohe Aufwand der manuellen Schliffherstellung führt zudem zu nicht unerheblichen Produktionsmehrkosten. Eine Vollautomatisierung einschließlich gesteigerter Reproduzierbarkeit wird daher angestrebt. [27]

Eine moderne Möglichkeit der Qualitätskontrolle bietet der „In situ coating property sensor“ (ICP) (Abb. 2.12). Hierbei wird vor oder nach dem Fertigungsverfahren ein flacher Balken aus einer AlMg-Legierung mitbeschichtet. Aus der Krümmungsänderung⁴ während des Abkühlens können Steifigkeit und Eigenspannungen der Schicht bestimmt und Abweichungen von der Produktionsnorm erkannt werden.

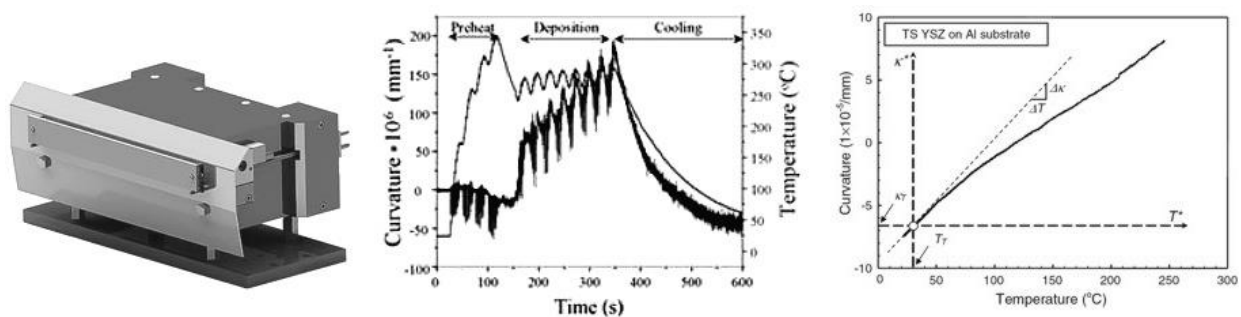


Abb. 2.12: In-situ-coating-property-sensor (ICP) sowie Krümmung über Zeit und Temperatur [36] [37] [38]

2.2 Belastungen von WDS während des Betriebes

Bedingt durch die Stadien im Betriebszyklus einer GT (vereinfacht: Anfahren, stationärer Betrieb, Abfahren) ergeben sich in der Deckschicht unterschiedliche mechanische Belastungszustände, welche aus der Ausdehnungsdifferenz zwischen Schicht und Substrat sowie dem jeweiligen Temperaturgradienten resultieren (Tab. 2.1).

⁴ Die physikalische Ursache ist das unterschiedliche Ausdehnungsverhalten von Schicht und Substrat. Die Erfassung erfolgt über optische Sensoren an der Balkenunterseite.

Tab. 2.1: Belastung der WDS in den Betriebsphasen

Betriebsphase	Belastung
Anfahren	Druckspannungsspitze an OF
stationärer Betrieb über längere Zeit (konstanter Temperaturgradient i. d. Schicht)	anfangs Zugspannungen durch Substratdehnung; relaxieren schnell
geregeltes Abfahren	Zugspannungsspitze an OF
Stand-by oder Stillstand	Druckspannungen durch Substrat- dehnung u. vorangegangenes Kriechen
Lastabwurf, Notabschaltung („emergency trip“) ⁵	extreme Zugspannungen

2.2.1 Simulation der Schichtdehnungen beim Anfahren

In einem Beispiel sollen der transiente Temperatur- und Dehnungsverlauf in einer Wärmedämm-Deckschicht während des Anfahrens betrachtet werden. Hierbei wird das Temperaturprofil $T(z)$ in Abhängigkeit von der Zeit t mittels der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung ermittelt.

Eine fest mit einem viel steiferen Substrat verbundene Wärmedämm-Deckschicht (Abb. 2.13) der Dicke h , Wärmeleitfähigkeit λ , Massendichte ρ , spezifischen Wärmekapazität c , Querkontraktionszahl ν sowie des E-Moduls E und des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α werde beginnend von der homogenen Anfangstemperatur $T_A = 25^\circ\text{C}$ an ihrer Oberfläche ($z = h$) durch HG erwärmt. Der dortige Temperaturverlauf sei

$$T(h, t) = 1270^\circ\text{C} - \frac{1270^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}}{\exp(t/2,5\text{s})} \quad (2.5)$$

(Dirichlet-Randbedingung), was einer Aufheizrate von ca. 400 K/s zwischen T_A und 500°C sowie einer stationären Oberflächentemperatur von 1270°C entspricht. An der Grenzfläche zum Substrat wird Wärme (Wärmestromdichte j_Q) proportional zur Differenz zwischen T_A und der dort vorliegenden Temperatur abgeführt (konvektiver Wärmeübergang) und zwar in der Art, dass im stationären Zustand eine Grenzflächentemperatur von 970°C bzw. über die Schichtdicke eine Temperaturdifferenz von 300 K vorliegt.

⁵ Während eines Lastabwurfs kommt es innerhalb einer Sekunde zu einer Drosselung des Brennstoff-massestroms auf ca. 15 % des Volllastwertes [239] oder sogar zu einer völligen Unterbrechung (Notabschaltung), wobei der Verdichter weiterhin Kühlluft in den Turbinenbereich befördert [20].

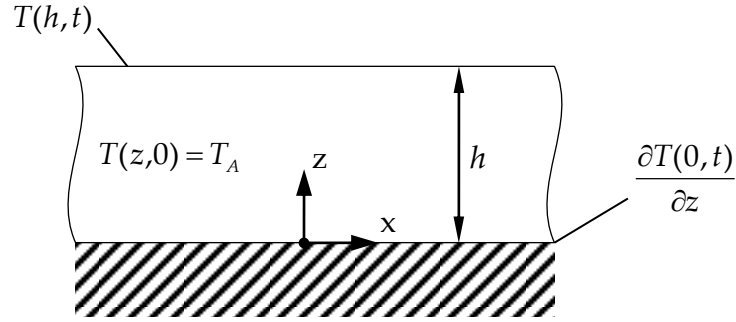


Abb. 2.13: Modell einer WDS der Dicke h auf einem Substrat mit Temperatur-Anfangs- u. Randbedingungen

Mit den geeigneten Anfangs- und Randbedingungen (s. Anhang D) kann die eindimensionale lineare Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} \quad (2.6)$$

z. B. numerisch über die Funktion 'pdepe' in MATLAB® gelöst werden.

Die während des Aufheizvorganges auftretende Gesamtdéhnung besitzt einen elastischen und infolge der thermischen Ausdehnung auch einen spannungsfreien Anteil (2.7), wobei nur Ersterer eine elastische Spannung hervorruft:

$$\varepsilon = \varepsilon^{el} + \varepsilon^T. \quad (2.7)$$

Die elastischen Déhnungsverläufe innerhalb der Schicht berechnen sich hier unter Annahme eines – zur Verhinderung der Krümmung – viel steiferen Substrats mit identischem thermischen Ausdehnungsverhalten, das jeweils homogen die Temperatur der Grenzfläche annimmt, zu

$$\varepsilon_x^{el}(z,t) = \alpha \cdot \left(-(T(z,t) - T_A) + \frac{1}{h} \int_0^h (T(z,t) - T_A) dz \right) [39]. \quad (2.8)$$

Eine Überführung in entsprechende Spannungsverläufe ist durch Multiplikation mit dem „biaxialen E-Modul“ $E/(1-\nu)$ leicht möglich.

Abb. 2.14 zeigt Temperaturprofile $T(z)$ zu verschiedenen Zeitpunkten während des Aufheizvorgangs – sowohl für eine 0,6 mm als auch für eine 1,2 mm dicke WDS. Die unter der Annahme einer Temperaturunabhängigkeit verwendeten Materialdaten sind typisch für YSZ und in Tab. 2.2 aufgelistet.

Tab. 2.2: Materialdaten APS 7YSZ

Materialeigenschaft	Verwendeter Wert u. Einheit
λ	0,9 W/(m·K)
ρ	5300 kg/m ³
c	600 J/(kg·K)
ν	0,1
α	$10,8 \cdot 10^{-6}$ 1/K

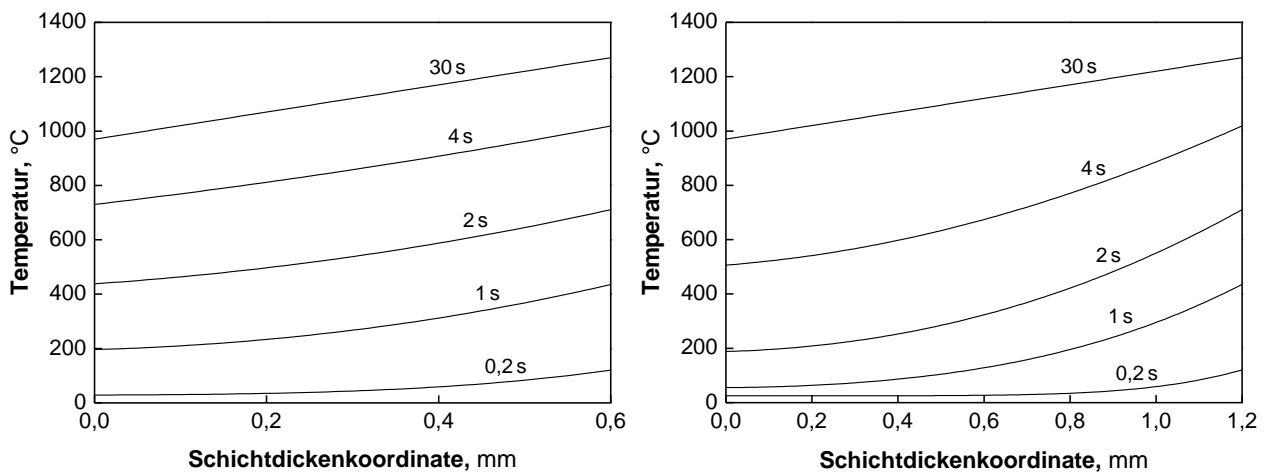


Abb. 2.14: Temperaturprofile (Isochronen) der betrachteten Deckschichten

Im ersten Beispiel (Schichtdicke 0,6 mm) stellt sich bereits nach kurzer Zeit (etwa 2 s) ein Aufheizprofil im Gleichgewicht ein, d. h. die Differenz $T_{OF}-T_{GF}$ ändert sich bis zum Erreichen des stationären Zustandes praktisch nicht mehr. Die Verwendung dickerer Deckschichten mit geringerem Temperaturgradienten bewirkt ein höheres Isolationsvermögen des Schichtsystems, wodurch weniger Wärme abgeführt werden muss und eine Kühlluftreduktion möglich wird. Wie Abb. 2.15 zeigt, steigen jedoch gleichzeitig aufgrund der thermischen Trägheit die transienten Dehnungsspitzen an, wodurch schneller lokale Schädigungen auftreten können. Einen ähnlichen Effekt bei gleichbleibender Schichtdicke hätte eine Verringerung der Temperaturleitfähigkeit $\alpha = \lambda/(\rho \cdot c)$.

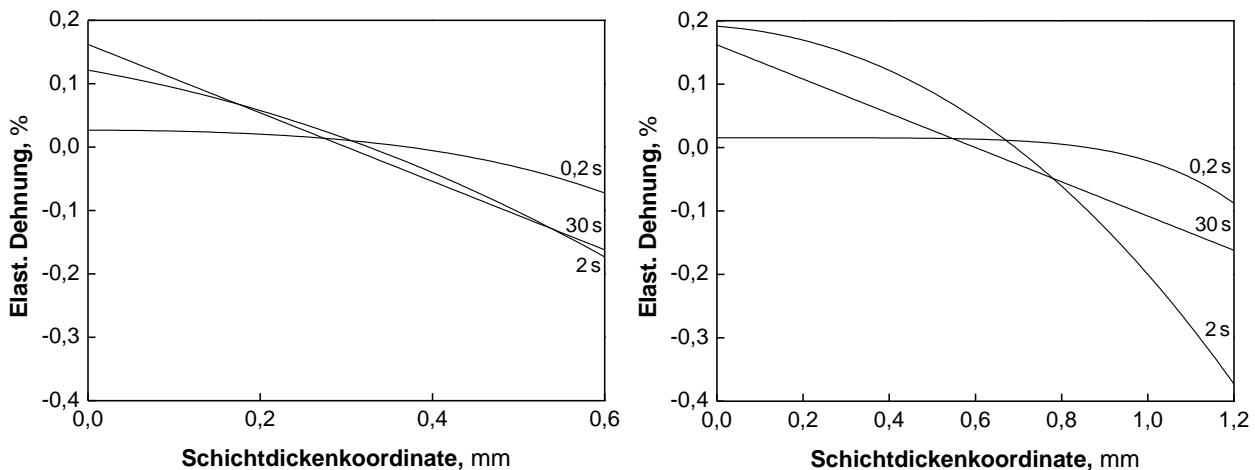


Abb. 2.15: Laterale elastische Dehnungen der betrachteten Deckschichten

Die während des Aufheizvorgangs größten transienten (Druck-)Dehnungen treten an der Schichtoberfläche auf (Abb. 2.16).

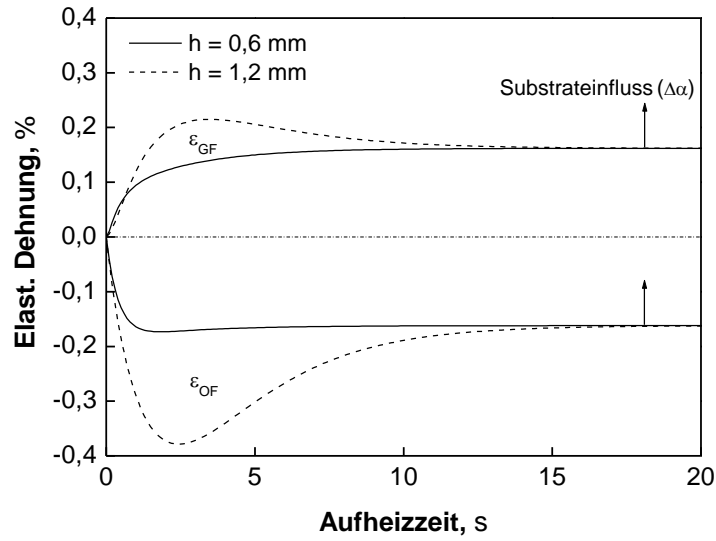


Abb. 2.16: Laterale elastische Grenz- und Oberflächendehnungen während des Aufheizens unter der Bedingung der Krümmungsverhinderung und ohne die durch das Substrat aufgeprägte Dehnung

2.2.2 Stationärer Zustand und remanente Dehnungen

Im stationären Zustand d. h. bei linearer Temperaturverteilung gilt im Modell aus Abb. 2.13 (freie Ausdehnung in alle Richtungen, Verhinderung der Krümmung)

$$\varepsilon_x^{el}(z, t = \infty) = -\alpha(T_{OF} - T_{GF}) \left(\frac{z}{h} - \frac{1}{2} \right) \quad [40]. \quad (2.9)$$

Somit sind im obigen Beispiel $\varepsilon_x^{el}(0, \infty) = 0,162 \%$ sowie $\varepsilon_x^{el}(h, \infty) = -0,162 \%$.

Bei einer realen, auf einem metallischen Grundwerkstoff haftenden, Deckschicht überlagern infolge des unterschiedlichen thermischen Ausdehnungsverhaltens zusätzliche Zugdehnungen von maximal

$$\varepsilon_{\Delta\alpha} = (\alpha_{Sub} - \alpha_{WDS})(T_{GF} - T_A) \quad (2.10)$$

den sich einstellenden stationären Zustand (in Abb. 2.16 angedeutet). Die Deckschicht gerät somit in Grenzflächennähe⁶ unter elastischen Zug. Da aufgrund der Schaufelkühlung an der Substratunterseite über die Dicke des Grundwerkstoffs ebenfalls ein Temperaturgradient vorliegt, fallen die zusätzlichen Zugdehnungen im Vergleich zu (2.10) etwas geringer aus. Für eine WDS bestehend aus YSZ auf einer Ni-Basislegierung betragen sie höchstens 0,5 %.

⁶ An der Oberfläche wird die aufgeprägte Zugdehnung durch die im Vergleich zur Grenzfläche höhere thermische Dehnung (infolge höherer Temperatur) kompensiert. Zudem setzen dort Relaxationsprozesse ein, die Spannungen und elastische Dehnungen abbauen.

Die hohen Temperaturen des stationären Betriebes beschleunigen Diffusions- und Relaxationsprozesse. Dies führt zur Relaxation von Spannungen. Außerdem strebt das Material zwecks Minimierung der (Oberflächen-)Energie danach, die inneren Oberflächen und somit die Porosität abzubauen, wodurch Verdichtungs- bzw. Sintereffekte auftreten, sich die Steifigkeit erhöht und die Dicke verringert. Es ist anzunehmen, dass infolge der Relaxation der äußere Bereich der Schicht nach kurzer Zeit bei Betriebstemperatur nahezu spannungsfrei ist, d. h. es werden auch herstellungsbedingte Eigenspannungen abgebaut. Thurn et al. simulierten hierzu die Spannungsverteilung in einem beschichtetem Rohr [41] (Abb. 2.17).

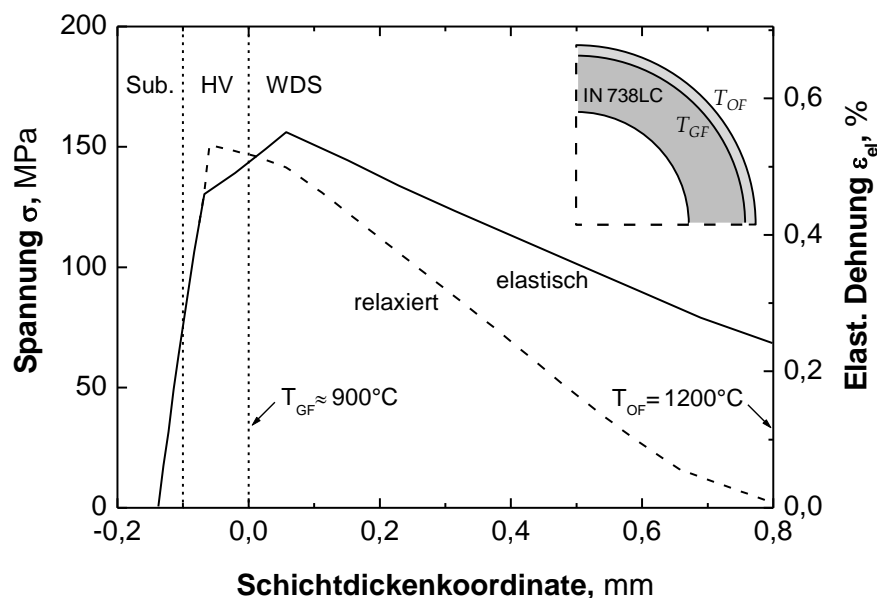


Abb. 2.17: Stationäres Tangentialspannungsprofil in einem Rohrmodell mit 0,8-mm-WDS (elast. Dehnung berechnet aus $E_{WDS} = 25,8 \text{ GPa}$, $\nu_{WDS} = 0,3$) [41]

Remanente Dehnungen

Durch die schnelle Abkühlung der Schichtoberfläche werden beim Abfahren analog zum Start Zugspannungen induziert (Abb. 2.19). Aufgrund von Morphologieänderungen bzw. Kriechprozessen [42] während des stationären Betriebes bleiben – bei Annahme eines homogenen Schichtgefüges – nach dem Abfahren remanente Druckdehnungen bzw. -spannungen zurück, welche bei einem erneuten Anfahren die dann induzierten Spannungen bzw. Dehnungen noch verstärken können (Abb. 2.19).

Durch das einsetzende Sintern und die damit verbundene Segmentierung und Schwindung (ca. 0,3–0,7 %) müssen jedoch zunächst Lücken zwischen den Segmenten geschlossen werden, bevor sich die zusätzlichen Druckspannungen global entwickeln können (Abschnitt 2.3.2).

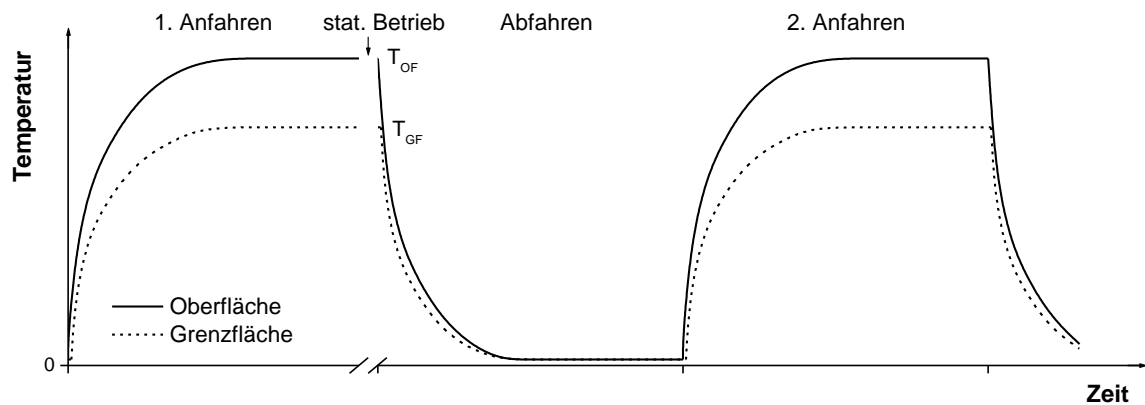


Abb. 2.18: Oberflächen- und Grenzflächentemperaturen während der Betriebszyklen (schematisch nach [43]). Der stationäre Betrieb findet nach dem Anfahren bei den dann herrschenden Temperaturen statt (hier zeitlich nicht vollständig aufgelöst).

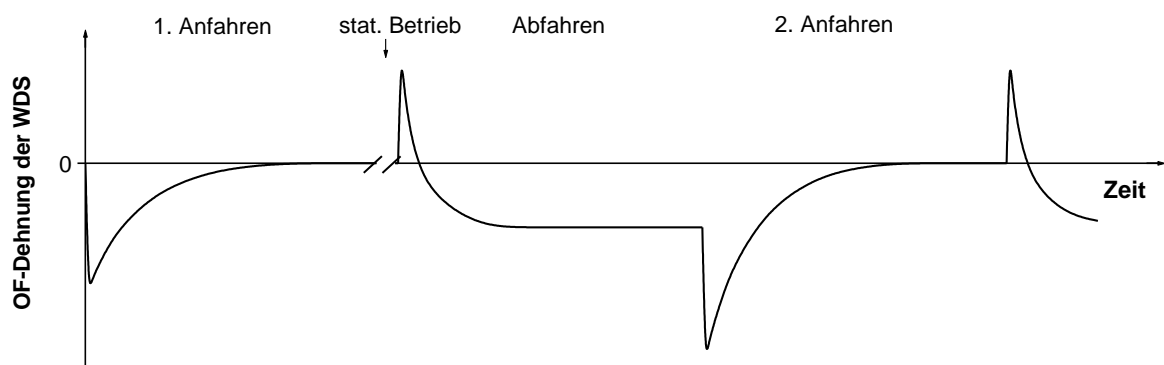


Abb. 2.19: Laterale elastische Oberflächendehnungen während der Betriebszyklen (schematisch nach [43]). Dem Anfahren folgt der stationäre Betrieb (hier zeitlich nicht vollständig aufgelöst).

Der Abbau elastischer Dehnungen kann real auch etwas langsamer stattfinden als hier dargestellt und reicht somit evtl. in die stationäre Betriebsphase hinein.

2.3 Degradation und Versagen von WDS

Unterschiedliche Degradationsmechanismen bewirken, dass im Verlauf des Einsatzes keramischer Wärmedämmschichten die Betriebsbelastungen in immer geringerem Maße ertragen werden können, wodurch ein Funktionsverlust der Beschichtung droht. Derzeitige Anforderungen an die Lebensdauer von WDS in IGT betragen pro Inspektionsintervall etwa 25000 äquivalente Betriebsstunden⁷ (EOH) bzw. 750–1000 Starts [45] [3]. Um das Jahr 2009 belief sich die Häufigkeit der An- und Abfahrvorgänge einer GuD-Anlage in Deutschland auf etwa 350 pro Jahr [45], wobei jährlich maximal

⁷ Beim Modell der äquivalenten Betriebsstunden („equivalent operating hours“, EOH) werden die zeitabhängigen und zyklischen Abnutzungsanteile von Heißeilen in den verschiedenen Temperaturbereichen mit individuellen Faktoren versehen und linear überlagert. Es ergibt sich ein auf die Beanspruchung bei Grundlast (Brennstoff Erdgas, ohne Einspritzung von Wasser) bezogener Referenzwert für alle davon abweichenden Betriebsbedingungen – anwendbar zur Bestimmung der Inspektionsintervalle nach ISO 3977-9. [44]

2000 Betriebsstunden erreicht wurden⁸ [2]. Damit hat der Anspruch an die zyklische Belastungsfähigkeit aufgrund des verstärkten Einsatzes von IGT zur Netzstabilisierung stetig zugenommen.

Das Versagen einer WDS wird allgemein definiert als Verlust eines signifikanten Anteils der Gesamtfläche, z. B. ca. 1 cm² oder bestimmter Prozentsatz [22]. Beispielfälle zeigt (Abb. 2.20).



Abb. 2.20: Schäden an WDS [47] [11] [48]

Je nachdem ob das Versagen direkt an der Keramik/HV-Grenzfläche oder aber parallel dazu in der Keramik selbst stattgefunden hat, spricht man gemäß dem Erscheinungsbild der Bruchfläche von „schwarzem“ (adhäsivem) oder „weißem“ (kohäsivem) Versagen (engl. „black/white failure“). Ersteres tritt vor allem bei dünnen Deckschichten mit Dicken < 250 µm als Folge einer Grenzflächenschwächung – meist durch oxidative Prozesse am HV – auf [22]. Aufgrund deutlicher Verbesserungen bei der Grenzflächenhaftfestigkeit sowie der Tendenz zu dickeren Deckschichten (> 1 mm) und höheren Oberflächentemperaturen geschieht das Versagen in modernen Anlagen jedoch meist in der Keramik selbst – und zwar in Ebenen einige zehn Mikrometer oberhalb der HV-Oberfläche (Abb. 2.21) [49] [50].

⁸ z. B. Irsching 5 (bei Ingolstadt) im Jahr 2012: 1600 Betriebsstunden [46].

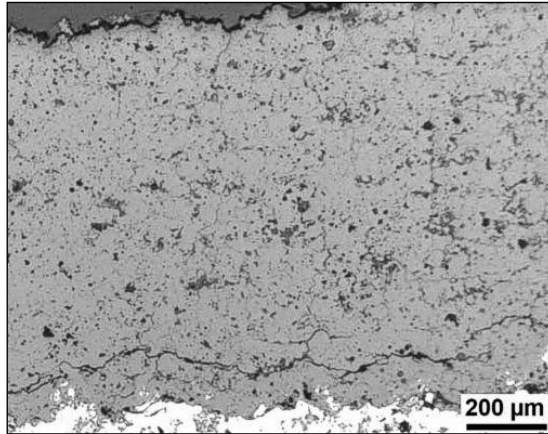


Abb. 2.21: Querschliff einer plasmagespritzten Brennkammer-WDS mit einem Horizontalriss, ca. 100 μm oberhalb der Grenzfläche zum HV [49]

2.3.1 Einflüsse und Mechanismen

Material- und Herstellungsfehler

Prozessfehler, wie unsaubere Substrat- bzw. HV-Oberflächen, vom Standard abweichende Prozessparameter oder nicht den Spezifikationen entsprechende Rohmaterialien (Pulver), können dazu führen, dass das Schichtsystem bereits weit vor dem veranschlagten statistischen Mittel der Lebensdauer versagt („Frühausfälle“).

Fremdpartikeleinschlag

Unvorhersehbar sind Schäden infolge des Auftreffens einzelner größerer ($\varnothing > 100 \mu\text{m}$) Fremdpartikel („foreign object damage“, FOD). Sie werden entweder mit der Verdichterluft aus der Umgebung angesaugt oder entstehen durch interne Materialablösungen in der Maschine (Verdichter, Brennkammer, Partikel aus Einlaufbelägen). Je nach Größe können diese beträchtlichen Schaden anrichten. Entweder wird Material abgetragen oder verdichtet, wodurch sich die thermische Leitfähigkeit erhöht und heiße Zonen („hot spots“) am HV mit entsprechenden Folgen entstehen können. Um die verdichteten Bereiche kommt es zur ausgiebigen Bildung von Rissen, die sich wiederum bis zum TGO ausbreiten und parallel dazu verlaufen. Dies kann zum Verlust der Keramik im geschädigten Bereich führen [22].

Erosion

Aufgrund ihrer geringen Duktilität, einer hohen Porosität sowie der ungünstigen Defektorientierung in laminarer Richtung sind APS-Schichten besonders anfällig für Erosion, d. h. dem allmählichen Materialabtrag durch permanentes Auftreffen feinkörniger abrasiver Partikel, wie z. B. eingesogener Sand oder infolge unvollständiger Verbrennung gebildeter harter Kohlenstoffpartikel. Auch wenn dies allein noch nicht lebensdauerverkürzend wirkt, kann doch die Abdünnung der Schicht eine Verringerung der thermischen Isolationsfunktion und infolge eintretender oxidativer Prozesse schließlich einen lokalen Verlust der Schutzkomponente bewirken.

EB-PVD-Schichten sind wegen des kolumnaren Gefüges diesbezüglich deutlich resistenter (Faktor: 2–10) [22].

Phasenumwandlung

Eine Erwärmung der Keramik auf Temperaturen oberhalb von etwa 1200°C über einen längeren Zeitraum befördert die Annäherung der Y_2O_3 -Konzentration der tetragonalen Phase an das thermodynamische Gleichgewicht, wodurch diese – wie im Anhang B beschrieben – unter Volumenzunahme zur spröderen monoklinen Phase umwandeln kann (Abb. 2.22). Damit verbunden ist eine Schwächung der mechanischen Integrität der Schicht bzw. eine Verringerung der DT. Kubische Anteile entstehen durch die Bildung zusätzlicher Y_2O_3 -reicher Gebiete um vorhandene kubische Kristallite infolge aktivierter Kationen-Diffusion bei höheren Temperaturen. Diese werden dann in der entsprechenden Modifikation stabilisiert (vgl. $T_0(c-t)$ -Linie in Abb. A.5 (Anhang B)).

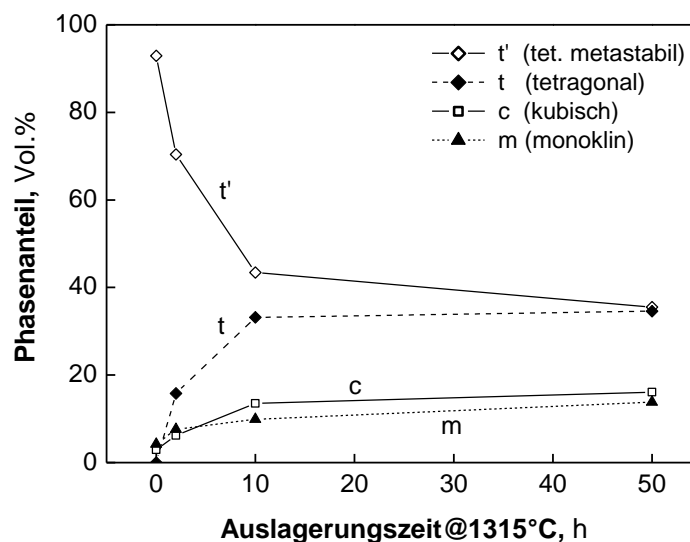


Abb. 2.22: Änderung der Phasenzusammensetzung von APS 8YSZ-Schichten bei Auslagerung an 1315°C [24]

Korrosion

Sowohl der HV als auch die keramische Deckschicht selbst sind anfällig für HG-Korrosion, besonders unter maritimen Bedingungen sowie bei Verwendung „unsauberer“ Brennstoffe (z. B. Erdöle). Salze werden aus der Umgebung angesaugt und verbinden sich mit den Schwefel- und Vanadium-Verunreinigungen des Brennstoffs zu einer hochgradig korrosiven Mischung aus Natriumsulfaten und Vanadaten (V_2O_5) mit relativ geringen Schmelzpunkten. Vor allem Letztere reagieren im geschmolzenen Zustand (Ablagerung auf OF, Infiltration) weiter mit dem Yttrium des tetragonal stabilisierten YSZ, laugen es somit – genau wie Phosphate – aus und machen es anfällig für eine Umwandlung zur monoklinen Phase (Y_2O_3 (in t' - ZrO_2) + V_2O_5 (geschmolzen) $\rightarrow 2 YVO_4 \downarrow$). Übersteigt die Temperatur jedoch den Kondensationspunkt der korrodierenden Salze ($\sim 950^\circ C$) ist das Problem nicht mehr

relevant. YSZ ist relativ stabil gegen einen Schwefelangriff, d. h. ein Auslaugen des Stabilisators erfolgt nur bei einem sehr hohen SO_3 -Partialdruck [25].

Schwefelsalze der Elemente Na, K, Mg und Ca stabilisieren sich in Anwesenheit von SO_3 -Gas, welches – wegen des unsauberen Brennstoffs – als Verbrennungsprodukt vor allem in industriellen und marinen GT entsteht. Bei entsprechenden Temperaturen schmilzt das Salz, benetzt die Keramik und gelangt beim Vorhandensein geeigneter Defekte zur Keramik-HV-Grenzfläche, wo es mit dem Al_2O_3 des TGO reagiert und dieses mit voluminöseren nichtschützenden Oxiden ersetzt. Die dadurch induzierten Druckspannungen sowie die eintretende Oxidation des Haftvermittlers können zu einer Ablösung der keramischen Schicht führen [22].

Auswirkungen von Silikatablagerungen (CMAS)

Oberhalb von 1200°C ($> 1240^\circ\text{C}$ [51]) schmelzen eingesaugte Fremdpartikel und infiltrieren langsam die Keramik bis hin zur TGO. Sie gehören meist zu den Kalzium-Magnesium-Aluminiumsilikaten (CMAS) und bewirken neben einer Erhöhung der Schichtsteifigkeit auch eine Destabilisierung der t'-Phase. Das TGO wird von den CMAS ebenfalls aufgelöst. Der im Vergleich zu YSZ und Grundwerkstoff geringere Ausdehnungskoeffizient ($\sim 6\text{--}8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) erzeugt zudem beim Abkühlen hohe Druckspannungen in den bedeckten bzw. infiltrierten Bereichen, wodurch Horizontalrisse angetrieben werden (Abb. 2.23).

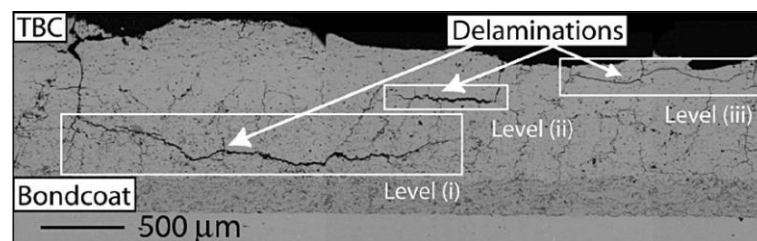


Abb. 2.23: Querschliff einer mit CMAS infiltrierten WDS [52]

Andere Arten oxidischer Ablagerungen mit den Bestandteilen Fe_2O_3 und SiO_2 beschleunigen das Sintern der Keramik.

Sinterverdichtung

Oberhalb $\sim 950^\circ\text{C}$ werden Eigendiffusions- bzw. Sinterprozesse aktiviert, was mit einer signifikanten Gefügeänderung verbunden ist (Abb. 2.24). Die Schichtsteifigkeit erhöht sich, wodurch gemäß dem Hooke'schen Gesetz bei gleicher Dehnung größere Spannungen auftreten und – falls Festigkeit bzw. Bruchzähigkeit nicht im gleichen Maße ansteigen – die Dehnungstoleranz bzw. Bruchdehnung abnimmt.

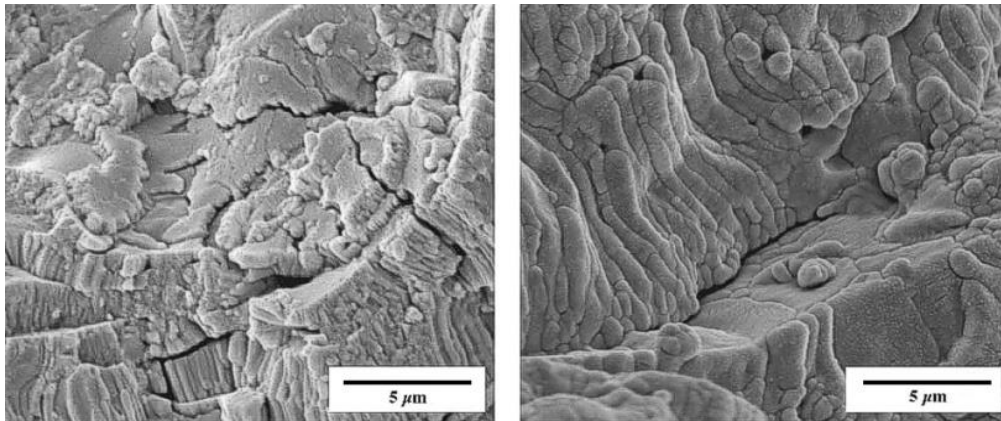


Abb. 2.24: REM-Aufnahme von APS-YSZ-Bruchflächen (links: Spritzzustand, rechts: nach isothermer WB bei 1300°C für 100 h) [53]

Wachstum und Schädigung des TGO

Aufgrund der Permeabilität der Keramik für Sauerstoff-Moleküle kommt es während der thermischen Exposition zur Oxidation des HV und Bildung des TGO ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), was mit einer Volumenexpansion verbunden ist. Dies und das unterschiedliche thermische Ausdehnungsverhalten der genannten Schichtanteile während der Abkühlung führen zu sehr hohen Druckspannungen im TGO, welche abhängig von der Position auf der Turbinenkomponente bei Raumtemperatur (RT) im Bereich von $(-)$ 2 bis $(-)$ 6 GPa [19] liegen und sich auch mit fortschreitender Betriebszeit meist nicht signifikant ändern. Die Spannungen können zum Brechen des TGO, zur lokalen Trennung vom Grundwerkstoff (engl. „buckling“) oder zur plastischen Deformation des HV mit Penetration in selbigen führen. Die dadurch entstehenden Defektstellen tragen deutlich zum Versagen bei.

Die mit dem TGO-Wachstum einhergehende Al-Verarmung des Haftgrundes kann darüber hinaus zur Bildung anderer Oxide, wie Ni- und Co-reicher Spinelle, $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ und Y_2O_3 führen. Das Auftreten dieser Phasen gefährdet die strukturelle Integrität des TGO und beschleunigt lokale Oxidationsprozesse durch Bereitstellung schneller Sauerstoff-Diffusionswege.

2.3.2 Rissbildung und Rissausbreitung

Segmentierung

Vertikalrisse existieren entweder bereits infolge des Fertigungsprozesses (schnelle Erstarrung, „dense-vertically-cracked“-Schichten) oder bilden sich aufgrund der Ausdehnungsfehlpassung und der Sinterschwindung während des Betriebes bzw. aufgrund von oberflächennahen Zugspannungen beim Abfahren (Thermoschock) [54]. Da die Rissöffnung im Mode I geschieht, kann ein mögliches Kriterium für die Anrissbildung, d. h. bei Defektlängen $a \ll h$, mit Hilfe des Spannungsintensitätsfaktors K_I formuliert werden:

$$K_I = 1,12 \cdot \sqrt{\pi a} \cdot \sigma^\infty \geq K_{Ic}, \quad (2.11)$$

mit σ^∞ als laterale Zug- oder Schrumpfungsspannung [55].

Infolge der Entlastung angrenzender Materialbereiche bei Rissverlängerung kann sich der kritische Spannungszustand erst wieder in einen bestimmten Abstand aufbauen, sodass ein äquidistantes Rissmuster (Craquelé, „mud crack pattern“) entsteht (Abb. 2.25). Für thermisch nicht vorbelastete APS 8YSZ Schichten beträgt dieser Abstand nach Zugbelastung ca. 520 μm [56] (Abb. 2.26).

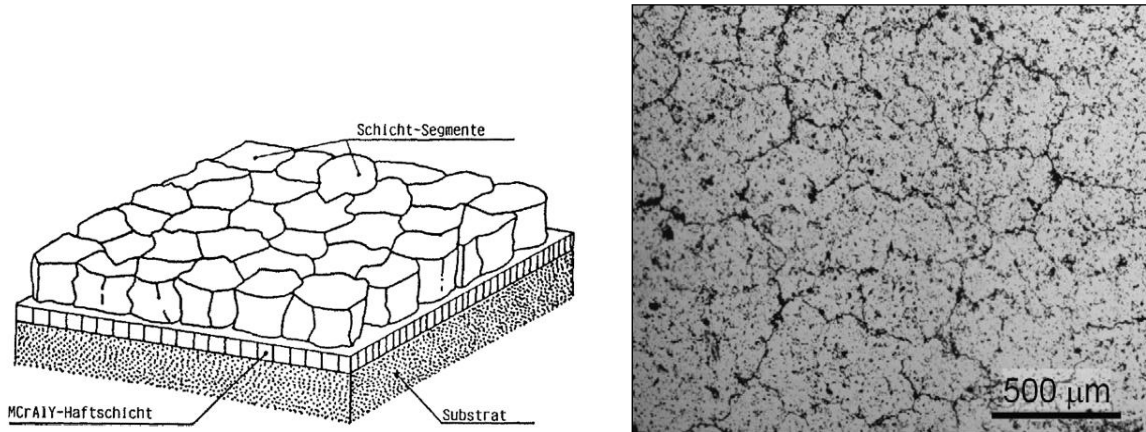


Abb. 2.25: Skizze einer WDS mit Segmentierungsrisen [57] (links) und Segmentierungsrisenmuster (Craquelé) im Flachschnitt einer ~1 mm dicken WDS auf einem Dichtungsring [52] (rechts)

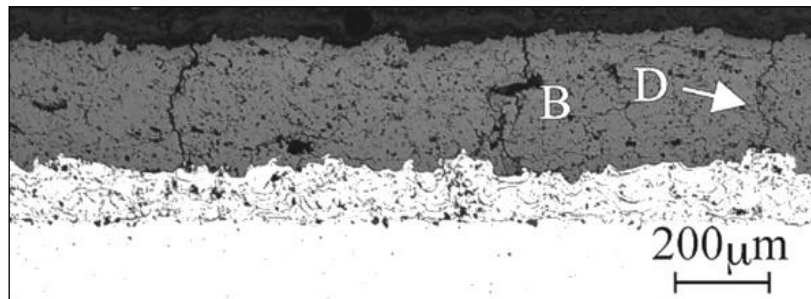


Abb. 2.26: Segmentierungsrisenmuster bei 0,15 % lateraler Zugdehnung [56]

Horizontalrissbildung

Horizontalrisse entstehen entweder separat oder – wie nachfolgend erläutert – durch Ablenkung aus der Segmentierungsrichtung und breiten sich innerhalb der Keramik oder entlang der Grenzfläche zum HV („Delamination“) aus.

Nähern sich die Segmentierungsrisse dem Substrat bzw. der HV-Schicht, so gelangt die Risspitze in zunehmendem Maße unter Schubspannungen und die Rissöffnungsart ändert sich vom Mode I in eine kombinierte Mode-I- und Mode-II-Belastung (gemischte Beanspruchung oder „mixed mode“). Diese ist über den „Mischungswinkel“

$$\psi = \arctan\left(\frac{K_{II}}{K_I}\right) \quad (2.12)$$

beschreibbar, d. h. $\psi(K_{II} = 0) = 0$ (reiner Mode I) und $\psi(K_I \rightarrow 0) \approx 90^\circ$ (reiner Mode II). Aufgrund dieses Zustandes besteht die Möglichkeit der Rissablenkung.

Eine Änderung der Rissausbreitungsrichtung um 90° und somit ein Übergang in einen Horizontalriss parallel zur Schichtebene kann theoretisch stattfinden, wenn sich die Risswiderstände für reine Segmentierung (G_c^\perp) und Delamination (G_c^-) beim jeweiligen Beanspruchungszustand zu den entsprechenden spannungsbedingten Energiefreisetzungsraten (EFR) wie folgt verhalten:

$$\frac{G^-}{G^\perp} > \frac{G_c^-}{G_c^\perp}. \quad (2.13)$$

Dies setzt u. U. eine Anisotropie des Materials mit einer Präferenz für Horizontalrissausbreitung, d. h. $G_c^- < G_c^\perp$, voraus. Eine Zielstellung der Untersuchungen dieser Arbeit war es festzustellen, wie stark diese Anisotropie bei APS YSZ ausgeprägt ist (s. Abschnitt 8.3.3).

Das Wachstum von Horizontalrissen kann mit der Entstehung von Biegemomenten um die Rissflanken der Segmentierungsrisse sowie daraus resultierenden Schälspannungen begründet werden (Abb. 2.27). Durch das Schließen und Aneinanderpressen von Vertikalrissflanken infolge Expansion der Schicht beim schnellen Aufheizen ergeben sich zudem horizontale Druckspannungen die Schub gegenüber der Grenzfläche bzw. der Horizontalrisse hervorrufen (s. unten). Die jeweilige Belastung bedingt eine EFR, welche horizontale Bruchprozesse antreibt oder auch Vertikalrisse umlenken kann.

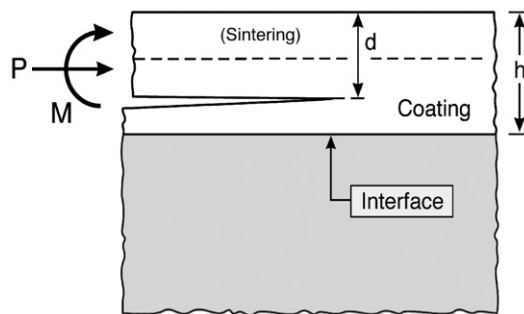


Abb. 2.27: Normalkraft und Biegemoment an einer Vertikalrissflanke

Gemäß Hutchinson und Evans [58] [54] leisten mehrere Phänomene einen Beitrag hierzu. Dazu zählen ein möglicher Wärmestau oberhalb bereits vorhandener Risse, ein starker Temperaturgradient über die Schichtdicke, eine hohe Mitteltemperatur der Schicht, Sinterspannungen in Oberflächennähe ebenso wie sich entwickelnde Steifigkeitsunterschiede aufgrund der temperaturabhängigen Verdichtung bzw. oberflächlichen Infiltration mit CMAS. Diese Momente wirken entweder bereits während des stationären Betriebes oder treten beim Abkühlen auf. Bei einem erneuten Anfahren kann das Aufkommen von Druckspannungen (Abschnitt 2.2.2) – neben den

von Schälspannungen σ_z hervorgerufenen Mode-I-Belastungen – innerhalb der Schicht zu Beanspruchungen der Horizontalrisse mit Mode-II-Anteilen führen. Dies tritt insbesondere dann ein, wenn zuvor lokale Kriechvorgänge (Abbau der elastischen Zugdehnungen in OF-Nähe) stattgefunden haben (Abb. 2.19) und sich die Lücken zwischen den Segmenten (Abb. 2.28) vollständig schließen.

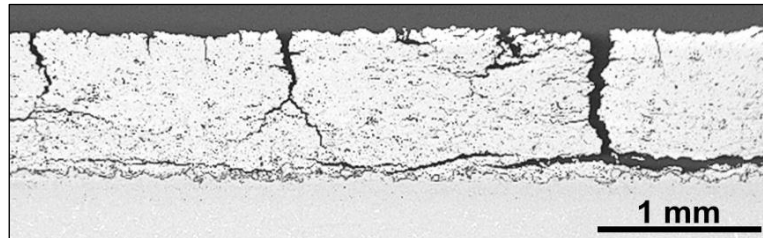


Abb. 2.28: Querschliff einer gradientenbelasteten APS-WDS mit Horizontalrisen (ohne HV; Quelle: Siemens AG)

Prinzipell gilt: je größer die in der Schicht gespeicherte Energie, desto wahrscheinlicher ist das Auftreten horizontaler Trennungen im Schichtvolumen. Erstere beträgt pro Einheitsfläche A infolge biaxialer Verzerrung

$$\frac{U}{A} = \int_{h-d}^h \frac{E(z)}{1-\nu^=} (\varepsilon^=(z))^2 dz, \quad (2.14)$$

mit z als Dickenkoordinate [59].

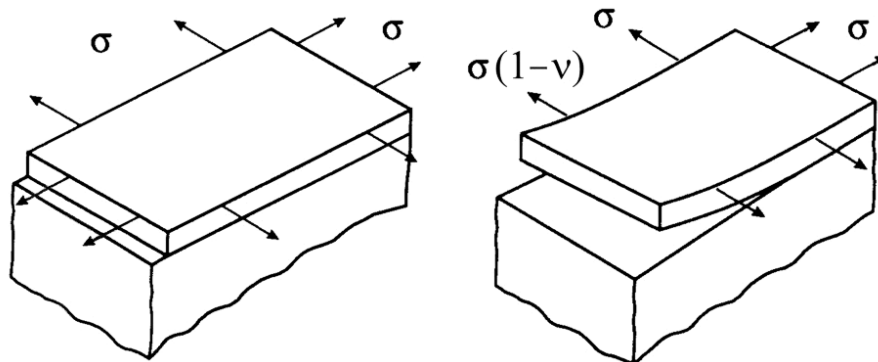


Abb. 2.29: Normalspannungsänderung bei Delaminationsrisswachstum

Betrachtet man nun beispielsweise einen Delaminationsriss mit unendlich breiter Rissfront (Abb. 2.29)⁹, so würde die für ein Risswachstum benötigte Energie durch Umwandlung des biaxialen in einen uniaxialen lateralen Normalspannungszustand aus dem darüber liegenden Materialvolumen gewonnen, wobei sich der Riss auch oberhalb

⁹ Die im rechten Bild überhöht dargestellte Schichtkrümmung resultiert aus der an der Oberfläche stärker ausgebildeten, lateralen Materialkontraktion infolge der Auflösung des biaxialen, lateralen Normalspannungszustandes bei Rissfortschritt. Durch die Verbindung mit dem Substrat ab der Rissfront kann sich dort an der Grenzfläche die Kontraktion nicht im gleichen Maße einstellen, wodurch ein Biegemoment induziert wird.

der Grenzfläche – im Abstand d von der Oberfläche – ausbreiten kann (Abb. 2.30). Für homogene Schichten ergibt sich

$$\frac{\partial U}{\partial a} \equiv G = Z \int_{h-d}^h \frac{E(z)}{1-(\nu^{\pm})^2} (\varepsilon^{\pm}(z))^2 dz, \quad (2.15)$$

mit $Z = 1,028$ bei Risseinleitung und $Z = 0,5$ bei stationärer Rissausbreitung [59]. Letztere wird bei etwa $a/d = 3$ erreicht [43]. Die unterhalb des Risses befindliche Materialstärke (Restschicht und steiferes Substrat) wird dabei als sehr viel dicker angenommen als die darüber liegende. Für größere delaminierte Schichtvolumina – verglichen mit dem Grundmaterial – verringert sich Z bei stationären Rissfortschritt auf Werte unterhalb 0,5 [59].

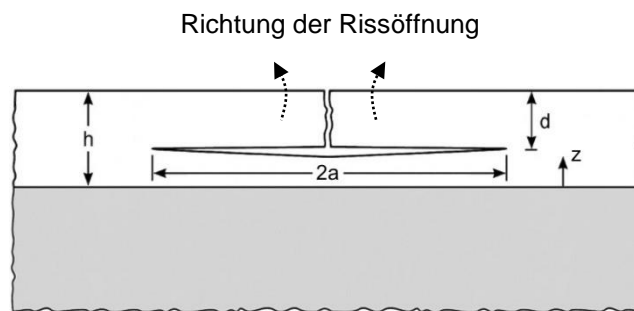


Abb. 2.30: Symmetrischer Horizontalriss

Dies verdeutlicht den Einfluss der Schichtsteifigkeit E sowie der lateralen Dehnungen ε auf die Rissantriebskraft. Übersteigt Letztere den Materialwiderstand G_c^{\pm} , so setzt der Bruchprozess ein (energetisches Kriterium).

Während transienter Vorgänge, d. h. Aufheizen und Abkühlen (vgl. Abschnitt 2.2), können gemäß einer Simulation von Levi et al. temporär sehr hohe Energiedichten entstehen (Abb. 2.31).

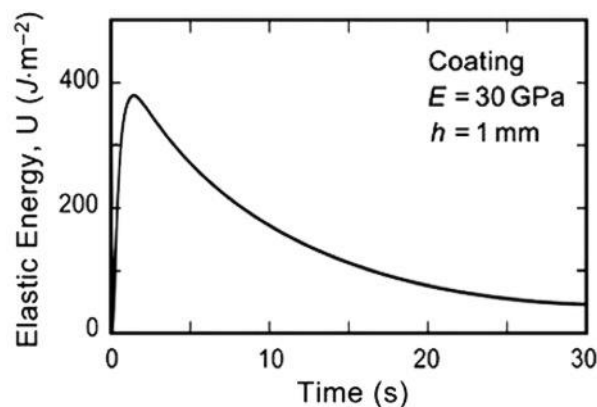


Abb. 2.31: Elastische Flächenenergie während eines Abkühlvorgangs bei dem zum Zeitpunkt $t = 0$ Umgebungsluft (35°C) auf die Schichtoberfläche (1300°C) auftrifft (Substrat: 830°C) [47]

Freie Ränder in WDS-Systemen (z. B. an Kühlluftaustrittsbohrungen) sind aufgrund des Auftretens dreidimensionaler und singulärer Spannungsfelder (Vertikalspannungen) an der Grenzfläche besonders anfällig für die Horizontalrissbildung [60].

Rissbildung an Grenzflächenunebenheiten

Bedingt durch den Applikationsprozess des thermischen Spritzens sind Unebenheiten an der Grenzfläche Keramik/HV vorhanden, die sich infolge thermischer Zyklen (TGO-Wachstum, Haftgrundkriechen) noch vergrößern können (engl.: „ratcheting“ oder „rumpling“). Die stärkere thermische Kontraktion des HV führt beim Abkühlen der WDS zu radialen Zugspannungen an Wölbungen („Hügeln“), welche im dortigen Bereich die lokale Entstehung von Rissen begünstigen, sowie Druckspannungen in den „Mulden“ (Abb. 2.32). Mit Zunahme der TGO-Dicke bei HT-Exposition kehrt sich dieser Radialspannungsverlauf nach abermaligem Abkühlen um, da die gebildete Al_2O_3 -Lage über einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten als Deckschicht und HV verfügt. Die nun aufkommenden Zugspannungen in den Tälern führen u. U. dazu, dass die vorhandenen Risse dort hineinwachsen, was zusammen mit anderen Grenzflächen-defekten schließlich in einer Koaleszenz sowie dem Abplatzen der Deckschicht (engl.: „spallation“) mündet [61] [62] [19]. Weitere Untersuchungen zur Spannungs-entwicklung an Grenzflächenwölbungen sowie der Rolle der Substratkrümmung allgemein finden sich in [63] [64] [65] [66] [67] [68] [69] [70].

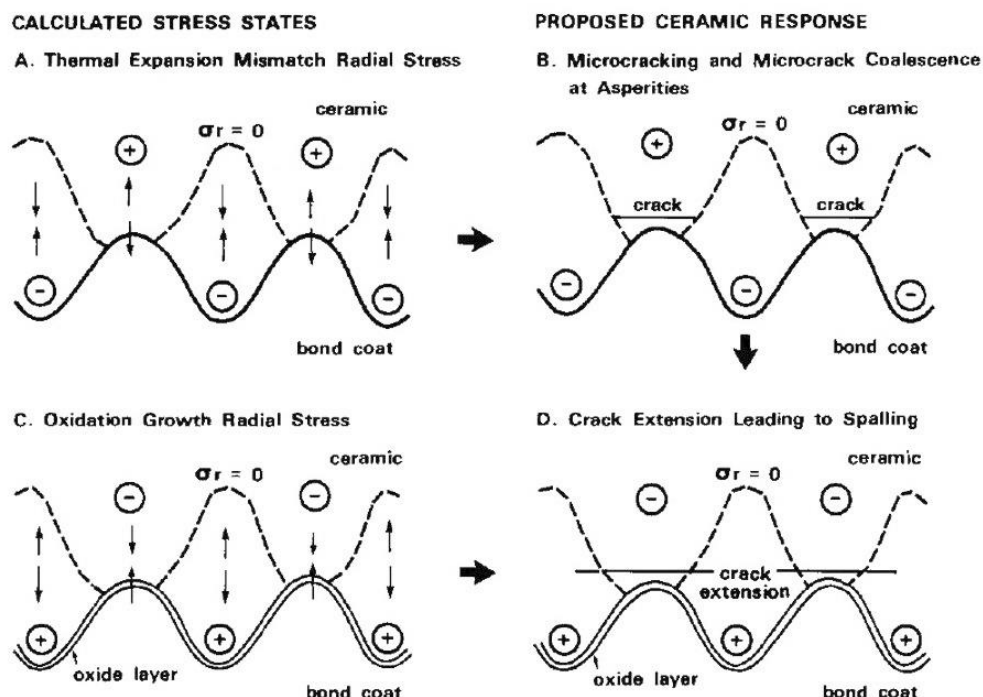


Abb. 2.32: FE-Spannungsanalyse an einer gewellten/unebenen Grenzfläche und angenommene Rissbildung [61]

2.4 Entwicklungstrends

Ein großer Nachteil des Standardmaterials YSZ besteht in seiner nach oben begrenzten Langzeit-Einsatztemperatur von maximal etwa 1250°C. Bei höheren Temperaturen treten die in Abschnitt 2.3.1 bzw. Anhang B erläuterten Phasentransformationen auf, welche mit einem Verlust der strukturellen Integrität durch Volumenänderung, Rissbildung und Abplatzen verbunden sind [71]. Ein weiteres Problem besteht in der großen Sinterneigung des YSZ, verbunden mit einer Erhöhung von Steifigkeit und WLF.

Um weitere Wirkungsgradsteigerungen im Turbinenbau zu erzielen, werden Oberflächentemperaturen der WDS deutlich oberhalb von 1200°C angestrebt. Durch Materialien mit geringerer WLF könnten zudem die aufgetragenen Schichten noch dünner gespritzt werden, was zu einer Reduzierung der Masse führen würde. Die Entwicklung strebt daher zu neuen WDS-Materialien, wobei hier vor allem Gadoliniumzirkonat $Gd_2Zr_2O_7$ (GZO) zu nennen ist – ein Mischoxid mit Pyrochlorstruktur. Das Material weist bis über 2000°C keinen Phasenübergang, niedrige WLF (Abb. 2.7) sowie geringe Sinteraktivitäten auf, reicht jedoch nicht an die günstigen thermo-mechanischen bzw. -zyklischen Eigenschaften des YSZ (vergleichsweise hohe thermische Ausdehnung, Bruchzähigkeit und Erosionsbeständigkeit) heran. Daher wird es in Kombinationen mit YSZ als zweilagiges Deckschichtsystem eingesetzt, wodurch die gute Bruchzähigkeit des Letzteren im kritischen Bereich nahe dem Haftgrund mit der thermodynamischen Stabilität und dem Isolationsvermögen des GZO verbunden werden kann. Solche Schichten zeigen bei Temperaturen über 1300°C eine deutlich höhere zyklische Lebensdauer als reine YSZ-Schichten [253].

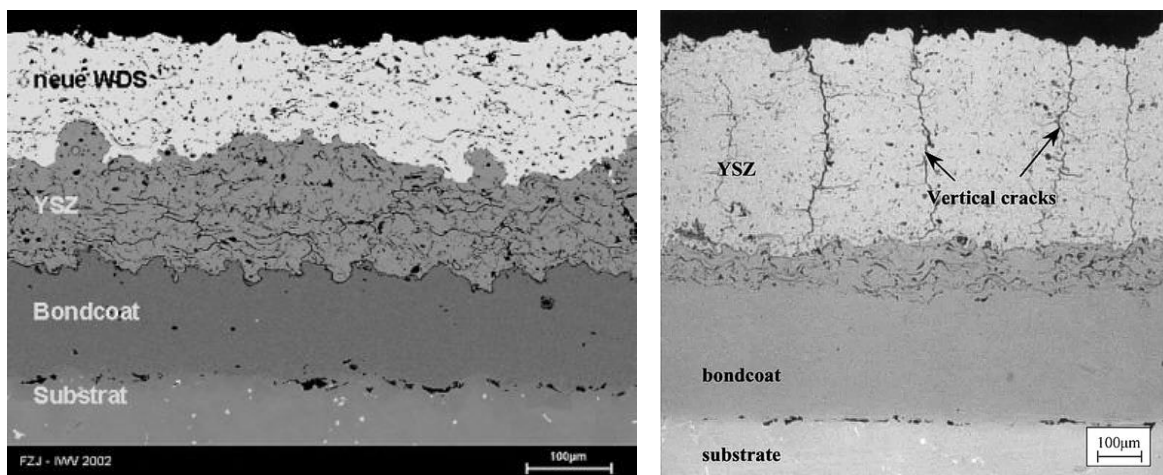


Abb. 2.33: Querschliffe eines zweilagigen WDS-Systems (links) [253] u. eines Systems mit einer dichten mit Vertikalrissen versehenen Deckschicht (DVC) [72]

Eine weiterer Entwicklungstrend sind sogenannte „dense vertically cracked“-Schichten (DVC's) (Abb. 2.33 rechts), welche vor allem das Ziel einer Dehnungstoleranzsteigerung durch absichtlich eingebrachte Segmentierungsrisse verfolgen.

Die zukünftig als Alternative zu ihrem metallischen Pendant vorgesehenen vollkeramischen Schaufeln auf Basis von Aluminiumoxid- oder Siliziumkarbid-Keramikmatrix-Verbundwerkstoffen („ceramic matrix composites“, CMC's) zeigen nach wie vor nicht die für den zivilen Bereich erforderliche Sicherheit und Zuverlässigkeit. Zudem benötigen die Verbunde wegen des Angriffs schnell strömender, wasserdampfreicher Verbrennungsgase (10 % Wasserdampf) bei hohem Umgebungsdruck (~10 bar), unter dem flüchtige Verbindungen wie $\text{Al}(\text{OH})_2$ oder $\text{Si}(\text{OH})_4$ entstehen, ebenfalls eine äußere Schutzschicht – sogenannte „environmental barrier coatings“ (EBC's) [73] [74].

2.5 Mechanische Charakterisierung von APS-WDS

Die in der Literatur verwendeten Verfahren zu Bestimmung der mechanischen Deckschichteigenschaften entstammen dem gesamten Spektrum gängiger Methoden zur mechanischen Werkstoffcharakterisierung. Oftmals werden Standardverfahren für dichte, homogene, isotrope Prüfkörper genutzt und deren Anwendbarkeit bzw. Übertragbarkeit auf poröse, heterogene, anisotrope WDS nicht weiter hinterfragt. Bisher existieren daher auch keine etablierten Tests, welche den Anforderungen an Validität, Reliabilität (Streuung) und Einfachheit genügen. Aufgrund der starken Werkstoffinhomogenität ist dies auch nicht ohne Weiteres möglich. Im Folgenden werden die in der einschlägigen Literatur zur Messung von Steifigkeit und Bruchzähigkeit bzw. Risswiderstand plasmagespritzter WDS verwendeten Methoden übersichtsartig beschrieben.

2.5.1 E-Modul

Eindringverfahren

Eindringverfahren mittels Indenter sind nach Glättung der Oberfläche, z. B. durch Schliffpräparation, einfach durchführbar und bieten die Möglichkeit, den lokalen E-Modul unter vorrangiger Druckbelastung sowohl vertikal als auch horizontal zu bestimmen. Durch die Begrenzung des jeweiligen Testvolumens entstehen jedoch oft – vor allem bei kleinen, pyramidalen Indentern – große Streubänder, die statistisch ausgewertet werden müssen [75] [76] [77]. Ein Substrateinfluss ist nicht auszuschließen und die Wirkung größerer Risse und Defekte kann i. d. R. nur unzureichend erfasst werden. Dennoch ist beispielsweise die Feststellung von Steifigkeitsunterschieden infolge des temperaturabhängigen Sinterns möglich [53] [66] [77] [78] [79]. Durch die Verwendung von größeren, kugelförmigen Eindringkörpern ($\varnothing 1,6$ mm bis 25,4 mm, Hartmetall) [80] [81] [82] [83] [84] [85] [86] [87] kann eine homogenere flächige Belastung über einen größeren Materialbereich aufgebracht werden. Durch anschließende Vermessung der Druckstelle zur Abgrenzung plastischer Verformungsanteile erzielt man u. U. eine höhere Messgenauigkeit [88]. Auch über die Verwendung eines

zylinderförmigen, flachbödigen Indenters ($\varnothing 127 \mu\text{m}$) wird berichtet [89] [90]. Tab. 2.3 zeigt eine Zusammenstellung von Arbeiten mit pyramidalen und kleinen sphärischen ($\varnothing 0,4 \text{ mm}$, $\varnothing 1 \text{ mm}$) Indentern.

Tab. 2.3: Literaturübersicht von Steifigkeitsmessungen mit pyramidalen und kleinen sphärischen Indentern

Autoren	Jahr	Indentertyp	Max. Last, N	Referenz
Leigh et al.	1997	Knoop	9,81	[91]
Funke et al.	1997	Vickers	1	[92]
Duan et al.	1998			[75]
Siebert et al.	1999			[76]
Basu et al.	1999			[79]
Steinbrech et al.	2003			[77]
Malzbender et al.	2003	Vickers, Kugel	1	[93]
Singh et al.	1997	Knoop	4,9	[94]
Zhu et al.	2000			[78]
Kim et al.	1999	Knoop	49,1	[95]
Thompson et al.	2001	Berkovich	0,1	[96]
Lima et al.	2001	Vickers, Knoop	9,81	[97]
Kulkarni et al. / Wang et al.	2003	Vickers	1	[98] [99]
Guo et al.	2004	Ultra-Mikroindenter / Berkovich	0,05 / 49,1	[100]
Ohki et al.	2007	abgerundeter Konus	294	[101]
Rico et al.	2009	Berkovich	0,5	[102]
Ohki et al.	2010	abgerundeter Konus	1	[103]
Osorio et al.	2013	Berkovich	0,5	[104]
Dwivedi et al.	2014	Kugel	5	[105]

Aufgrund des heterogenen Materialgefüges plasmagespritzter WDS (vgl. Abschnitt 2.1.3) weisen diese lokale Steifigkeitsunterschiede auf [106]. Soll jedoch ein globaler bzw. „effektiver“ Kennwert [107] ermittelt werden, so können die nun folgenden Verfahren zum Einsatz kommen.

Uniaxialer Druck/Zug

Für eine Ermittlung der globalen Schichtsteifigkeit bieten sich Versuche mit uniaxialer Belastung an. Hierbei werden meist (hohl-)zylinderförmige Proben hergestellt und unter Druck in lamellarer Richtung (senkrecht zur Spritzrichtung) gemessen [77] [90] [108] [109] [110] [111] [112] [113] [114]. Die Dehnung wird dabei oft über aufgeklebte Messstreifen erfasst. Choi et. al. führten außerdem Zugmessungen in beiden Hauptorientierungen durch und ermittelten so ein direktionales Steifigkeitsverhältnis nahe eins für den thermomechanisch unbelasteten Spritzzustand [115] [116].

Dynamische Verfahren

Die Bestimmung der elastischen Eigenschaften mittels Ultraschall [90] [117] oder resonanter Ultraschallspektroskopie (RUS) [86] ist einfach und zerstörungsfrei durchführbar, führt aber wegen des heterogenen WDS-Gefüges oft zu vergleichsweise hohen Messwerten. Die Quantifizierung des (globalen) Einflusses von Defekten wie Poren und Rissen bzw. deren Ausheilung ist auf diesem Wege nur eingeschränkt möglich.

Bei der Impulserregungstechnik wird eine freistehende Schichtprobe zerstörungsfrei durch einen einmaligen Stoß zu definierten Schwingungen angeregt, welche anschließend akustisch analysiert werden. Die mit dieser Methode erzeugten Steifigkeitswerte sind – ähnlich wie beim Ultraschall – bei heterogenen APS-Schichten oft vergleichsweise groß [114] [118]. Ein ähnliches Verfahren mit einem zweiseitig teilbeschichteten Kragbalken nutzten Tassini et al. [119].

Quasistatische Biegeverfahren

Biegeverfahren erfordern eine vorherige Anpassung der Probenmaße an die festgelegte Balkengeometrie des Versuchsaufbaus. 2P-, 3P- und 4P-Konfigurationen sind möglich, wobei sowohl abgelöste Schichten als auch Schicht-Substrat-Verbunde getestet werden können (Tab. 2.4). Bei Letzterem muss jedoch der Trägermodul bekannt sein.

Tab. 2.4: Literaturübersicht von Steifigkeitsmessungen mit Biegeverfahren

Biegelagerung	Einfach / Verbund	Referenzen
2P	Einfach	[53] [96] [120] [121] [122]
2P	Verbund	[123]
3P	Einfach	[95] [124] [125]
4P	Einfach	[77] [106] [126] [127] [128] [129] [130]
4P	Verbund	[106] [128] [131] [132] [133]

Durch die Belastung eines sehr großen Materialvolumens wird ein integraler bzw. effektiver Kennwert ermittelt und es können in der Kompositbiegung sowohl Zug- als auch Drucklasten aufgebracht werden, was eine Untersuchung der Dehnungsabhängigkeit der Steifigkeit¹⁰ ermöglicht [106] [128]. In der 4P-Biegung liegen über einen großen Probenbereich – zumindest lateral – homogene Dehnungen vor, sie ist jedoch experimentell etwas aufwendiger als die 3P-Biegung. Thurn et al. führten unkonventionelle modifizierte 3P-Biegungen mit einem zwischen zwei metallischen Teilbalken eingefügten Schichtsegment durch [41].

¹⁰ Plasmagespritzte WDS zeigen aufgrund ihres ausgeprägten Rissnetzwerkes höhere Steifigkeiten unter Druck- als unter Zugbelastung [93] [128].

Ein weitere Möglichkeit den Schicht-E-Modul des balkenförmigen Verbundes zu ermitteln besteht darin, dessen Krümmungsänderung unter Temperaturvariation (<320°C bei Verwendung eines AlMg-Substrats [134], <850°C bei Edelstahl-Substrat [135], <1000°C bei Ni-Basislegierung [136]) zu registrieren. Mit Kenntnis der Ausdehnungskoeffizienten sowie der Trägersteifigkeit kann anschließend auf den Schichtmodul geschlossen werden. Verfahrensbezeichnungen sind z. B. „In-situ-“ [37] bzw. „Ex-situ-“ [87] „coating-property-sensor“ (ICP, ECP, vgl. Abschnitt 2.1.3). Es können nur aufgespritzte APS-Schichten ohne weitere Wärmebehandlung (WB) charakterisiert werden, da eine Klebung nicht temperaturbeständig wäre. Die genaue Bestimmung der Schichtdicke ist entscheidend für die Genauigkeit des Verfahrens.

Insgesamt bieten Biegeverfahren aufgrund der dabei erfolgenden Mittelung über ein großes Schichtvolumen sowie ihrer Eignung auch für poröse, heterogene Prüfkörper eine verlässliche Möglichkeit zur sensitiven und auch dehnungsabhängigen Bestimmung der Horizontalsteifigkeit. Eine Messung in vertikaler Richtung kann damit allerdings praktisch nicht erfolgen und auch der Präparations- und Durchführungsaufwand ist höher als z. B. bei der Eindringmethode.

2.5.2 Bruchzähigkeit (Mode I)

Bei der Bewertung des Widerstandes gegen Rissausbreitung anhand der Bruchzähigkeit bzw. der kritischen EFR werden ebenfalls meist etablierte Testverfahren für homogene, isotrope und linear elastische Materialien genutzt.

Eindringmethode

Werte für die Bruchzähigkeit plasmagespritzter WDS können durch das Eindringen eines Vickers-Indenters bestimmt werden. Dabei werden die erzeugten (Palmqvist-)Risse [137] um die Eindruckstelle vermessen und ausgewertet [66] [104] [110] [138]

Biege- und sonstige Methoden

Auch eine Vielzahl bruchmechanischer Charakterisierungen erfolgt mittels Biegeverfahren. Dabei wird i. d. R. ein definierter Kerb oder Anriss erzeugt und bis zur Rissausbreitung belastet. Anzutreffende Testkonfigurationen sind konventionelle [139] [140] und modifizierte [41] [141] 3P-Biegung, der „Single-edge-V-notched-beam“ (SEVNB, 4P-Biegung) [114] [116] [142] [143] sowie der „Double cantilever beam“ (DCB), bei dem die Schichten meist zwischen zwei Versteifungselemente gefügt werden [144] [145] [146] [147]. Choi et al. testeten dicke Schichten (4 mm) auch ohne Versteifung [116] [143]. Malzbender et al. führten zudem sowohl monolithische als auch Verbund-4P-Biegungen ohne vorherige Kerbung durch [139] [140].

Des Weiteren existieren Daten die über den „Wedge opening loading“-Test (WOL) [139] [140] sowie den „Double Torsion“-Test [105] erzeugt wurden.

Anelastisches Verhalten und die Risslängenabhängigkeit der Zähigkeitskennwerte wird in den genannten Arbeiten nur vereinzelt betrachtet.

Neben den genannten Veröffentlichungen zur Bestimmung des interlamellaren Horizontalrisswiderstandes innerhalb der Deckschicht existieren überdies eine Reihe von Untersuchungsberichten, welche sich auf Delaminationsrisse entlang der Grenzfläche zum HV konzentrieren [43] [148] [149] [150] [151] [152]. Darin wird realitätsnah ein gemischter Belastungsmodus (vgl. Abschnitt 2.3.2) angenommen.



3 Zielsetzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen auf Standardprüftechnik beruhende Messmethoden zur bidirektionalen, mechanischen Charakterisierung plasmagespritzter Wärmedämmdeckschichten entwickelt und sorgfältig validiert werden. Ziel ist es, hiermit die Änderung der Steifigkeit und des Risswiderstandes in Abhängigkeit der thermischen Vorbelastung zu erfassen und über einen Zeit-Temperatur-Parameter phänomenologisch darzustellen. Insbesondere fokussieren die Untersuchungen auf den Einfluss des dem Betriebszustand in Gasturbinen ähnlichen, gezwungenen Sinterzustandes, weshalb überdies eine Methode zur Realisierung entsprechender Auslagerungen im Laborofen aufzuzeigen ist.

Die gewonnene Datenbasis soll schließlich zur Anpassung eines phänomenologischen Modells zur Bestimmung des Schichtverhaltens in der stationären Betriebsphase von Industrie-Gasturbinen dienen und die Eignung dieses Ansatzes anhand einer im Feld eingesetzten Komponente evaluiert werden.

Um den Anforderungen von Industrielaboren zu entsprechen, sollen mit den oben genannten Testverfahren valide Messwerte auch bei begrenzter Probenzahl erzielt werden können und Standardprüftechnik Verwendung finden.

Integrales Anliegen der Arbeit ist es, einen Beitrag zu einem besseren Verständnis der im Material ablaufenden Degradationsprozesse zu liefern, um zukünftig WDS-Systeme realitätsnah modellieren und ihre Mindestlebensdauer verlässlich abschätzen zu können.



4 Proben und Wärmebehandlung

4.1 Probenübersicht

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit standen verschiedene Chargen plasmagespritzter 7–8YSZ-Deckschichten aus der industriellen Fertigung zur Verfügung (Tab. 4.1). Aufgrund des anschließend einfach durchführbaren Ablöseprozesses wurden die Proben vorrangig auf Graphitplatten appliziert (Abb. 4.1). Ferner kamen auch keramische Substrate zum Einsatz (Abschnitt 4.3.1). Die Schichten besaßen Porositäten um 11 % oder 14 % – je nachdem ob der ermittelte Wert auf einer Grauwertanalyse von Gefügebildern oder der Wasserporosimetrie basierte¹¹.

Tab. 4.1: Chargenübersicht

Chargenkürzel	Porosität, % (Grauwertanalyse)	Substrat	Auslagerung (Abschnitt 4.2 – 4.4)
G0–G7	„Produktions- standard“	Graphit	freistehend
F1	11,5	F-YSZ	freistehend, gezwungen
F2	10		
M1	11	MgO	freistehend, gezwungen
M2	10		
M3	11,5		
M4	11		
N	13	Ni-Basislegierung	Gradient

Aus den beschichteten Platten wurden WDS-Proben der lateralen Größe 50×10 mm² herausgearbeitet und anschließend wärmebehandelt. Die damit bewirkten Gefüge- und Eigenschaftsänderungen sollen möglichst gut mit den im GT-Betrieb ablaufenden Vorgängen übereinstimmen.

4.2 Freistehende isotherme Auslagerung

Bei freistehenden Auslagerungen im HT-Ofen treten vergleichsweise hohe Sinterverdichtungen auf, wodurch sich das mechanische Verhalten immer mehr an den

¹¹ Der bestimmte Porositätswert plasmagespritzter WDS ist abhängig vom jeweiligen Messverfahren und Untersucher. So reagiert die Grauwertanalyse von Gefügebildern sehr sensitiv hinsichtlich des festgelegten Schwellwertes (Matrix/Pore). Bei der Wasserporosimetrie können sehr kleine sowie nach außen abgeschlossene Poren nicht adäquat detektiert werden. Es empfiehlt sich die Verwendung von demineralisiertem Wasser sowie die Zugabe von Spülmittel zur Reduzierung der Oberflächenspannung bzw. Verbesserung der Benetzungsfähigkeit des Eindringmediums. Für die genannten Methoden muss folglich eine absolute Unsicherheit von ± 2 % Porosität angenommen werden, wodurch es schwierig ist, genaue absolute Angaben zu machen oder aussagekräftige Korrelationen zu den in der Dissertation ermittelten mechanischen Eigenschaften herzustellen.

riss- und porenfreien Zustand annähert. Hiermit können material- und chargenspezifische Grenzwerte erreicht werden, die real eingesetzte Schichten jedoch nicht besitzen.

Das Ablösen von den Graphitplatten (Abb. 4.1) geschah durch Ausbrennen im Laborofen unter atmosphärischen Bedingungen bei 800–850°C. Die späteren Probenbereiche (50×10 mm²) können durch vorheriges schichtseitiges Einritzen mittels Kreissäge abgetrennt werden, wobei das Substrat als Ganzes erhalten bleibt. Auf Keramik applizierte Proben wurden durch mechanisches Abtragen des Trägermaterials in einer Präzisions-Flachschleifmaschine („Topfschleifmaschine“) separiert (Abschnitt 4.3.2).

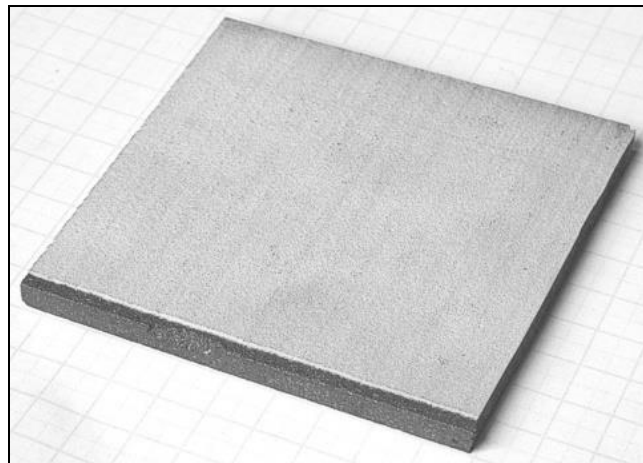


Abb. 4.1: YSZ-Wärmedämmschicht auf einer Graphitplatte (Anlieferungszustand)

Da die abgelösten Schichten substratseitig eine hohe Rauheit aufwiesen, mussten sie mit Sandpapier (Körnung: P80 und P220) angeschliffen und anschließend im Ultraschall-Wasserbad gereinigt werden. Infolge prozessbedingter Eigenspannungen waren sie oft leicht gewölbt, was für eine korrekte Präparation und Messung hinderlich ist.

Es erfolgten isotherme Auslagerungen für 100 h und 500 h im HT-Ofen (1000°C–1300°C, atmosphärische Bedingungen). Gekrümmte Proben wurden gemäß Abb. 4.2 mit kleinen keramischen Gewichten beschwert, um die vorhandenen Verwölbungen durch Kriechvorgänge zu beseitigen. Eine Platzierung der Proben möglichst nahe am Thermoelement gewährleistete eine gute Übereinstimmung der angezeigten Ofen- mit der tatsächlichen Probentemperatur.

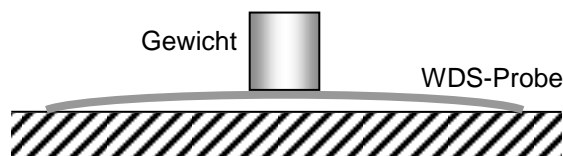


Abb. 4.2: Auslagerung gekrümmter Schichtproben (schematisch)

4.3 Gezwungene isotherme Auslagerung

Aufgrund der Ausdehnungsdifferenz zum metallischen Substrat befinden sich Wärmedämmdeckschichten im stationären Turbinenbetrieb unter Zugbelastung und werden in ihrem Bestreben, lateral zu schwinden, behindert (vgl. Abschnitt 2.2). Man spricht von „gezwungenem“ (engl. „constrained“) Sintern (Abb. 4.3).

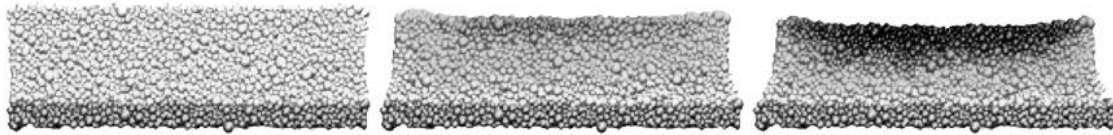


Abb. 4.3: Simulation des Sinterns einer wenige μm dünnen, porösen, keramischen Schicht auf einem steifen Substrat (Grauwertkodierung: laterale Partikelverschiebung bzw. lokale planare Dichteerhöhung) [254]

Die Aussagekraft von Eigenschaftsmessungen an abgelösten und freistehend ausgelagerten Proben ist somit bezogen auf den realen Betriebszustand begrenzt. Es wird vermutet, dass die aufgeprägte Dehnung wesentlichen Einfluss auf die Entwicklung der mechanischen Eigenschaften von WDS hat. Ist dieser einmal quantitativ erfasst, sind zukünftig auch Rückschlüsse von Werten der freistehenden Auslagerung möglich.

4.3.1 Keramische Substrate

Um den experimentellen Aufwand zu begrenzen, sollte eine einfache Verfahrensweise zur gezwungenen WB im Laborofen (Luft-Atmosphäre) entwickelt werden. Da metallische Substrate im für das Sintern der Wärmedämmdeckschichten interessanten Temperaturbereich ($1000\text{--}1300^\circ\text{C}$) nicht geeignet sind (hohe Oxidationsneigung, große thermische Ausdehnung, Erweichung, Aufschmelzen), wurde nach passenden keramischen Trägermaterialien gesucht. Diese sollten bis mindestens ca. 1400°C keiner Phasenumwandlung unterliegen und sich im Vergleich zur WDS ähnlich oder stärker thermisch ausdehnen. Vollstabilisiertes Zirkonoxid (F-YSZ) sowie Magnesiumoxid (MgO) erfüllen diese Bedingungen (Tab. 4.2, Abb. 4.4) und sind darüber hinaus kommerziell in Plattengeometrie verfügbar.

Tab. 4.2: Eigenschaften der keram. Substratmaterialien gemäß Herstellerangabe

Eigenschaft	F-YSZ	MgO
Zusammensetzung, Gew.%		
ZrO ₂	ca. 84,6	0,04
MgO	<0,4	99,84
Y ₂ O ₃	13	-
HfO ₂	ca. 2	-
CaO	<0,4	0,07
SiO ₂	<0,4	0,01
Al ₂ O ₃	<0,4	0,01
Fe ₂ O ₃	-	0,02
B	-	<0,001
Porosität, %	offen: 0	1,2
Dichte, g/cm ³	6	3,3
Dicke, mm	6	5
E-Modul, GPa	200	ca. 180
(Quelle: [153])		

Als gut handhabbare Größe erwies sich eine Abmessung von ca. $65 \times 90 \times 4 \text{ mm}^3$. Diese stellt ein Optimum hinsichtlich Bruchgefahr, Beschichtungsfläche, Sägaufwand der Einzelproben und (später abzutragender) Dicke dar.

Ein Blick auf das Ausdehnungsverhalten der verwendeten Substratmaterialien gibt Aufschluss über den Dehnungszustand bei Auslagerungstemperatur. Da die applizierten Schichten im Vergleich zu den Trägern sowohl kleinere Dicken (ca. 0,6 mm) als geringere Anfangssteifigkeiten (ca. 20 GPa, Abschnitt 8.2.1) aufwiesen, wird die Substratdehnung nahezu vollständig übertragen. Es genügt somit, die Dehnungsdifferenz beim Aufheizen auf die Auslagerungstemperatur zu betrachten. Abb. 4.4 zeigt eigene Dilatometermessungen der verwendeten Materialien (F-YSZ, MgO) an Luft (Aufheizrate: 10 K/min), entsprechende Literaturdaten [154] [155] und die Ausdehnungskurve der Ni-Basislegierung IN-738C [156]. Darüber hinaus sind die 1. und 2. Dilatometer-Aufheizkurve einer im Spritzzustand abgelösten APS-YSZ-Deckschicht der Charge G2 aufgetragen.

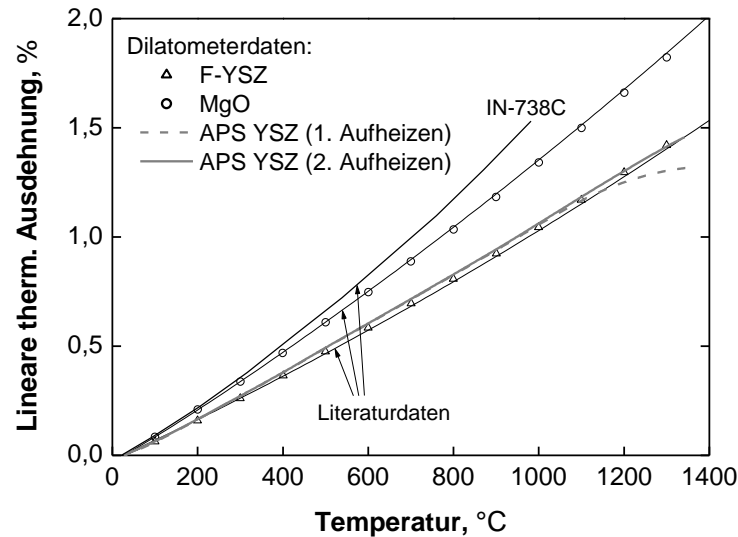


Abb. 4.4: Thermisches Ausdehnungsverhalten des APS-YSZ u. der Substratmaterialien (Literaturdaten aus: [154] [155] [156])

Aus den Daten lässt sich die Dehnungsdifferenz berechnen, die bei der homogenen Erwärmung eines ebenen Substrat-Schicht-Systems ausgehend von RT auftritt (Tab. 4.3). Während teilstabilisiertes APS-YSZ und dichtes F-YSZ praktisch identisches Ausdehnungsverhalten zeigen, werden bei Auslagerungen auf MgO ähnliche Fehlpassungen erzielt, wie sie auch im stationären Turbinenbetrieb an der Metallsubstrat-Keramik-Grenzfläche entstehen. Der in Tab. 4.3 angegebene Wert von +0,48 % wird jedoch real unterschritten, da auch über den Substratquerschnitt ein Temperaturgradient vorliegt (innere Luftkühlung mit ca. 550°C, vgl. Abb. 2.4).

Tab. 4.3: Thermische Ausdehnungsdifferenz zwischen APS-YSZ und Substratmaterialien

Temperatur, °C	Ausdehnungsdifferenz zu APS-YSZ, %		
	IN-738C	F-YSZ	MgO
970	+0,48	-	-
1000	-	-0,02	+0,28
1100	-	-0,01	+0,32
1200	-	±0,00	+0,36
1300	-	+0,01	+0,41

Abb. 4.5 illustriert die Dehnungszustände beim späteren isothermen Sintern auf den verwendeten Keramiken.

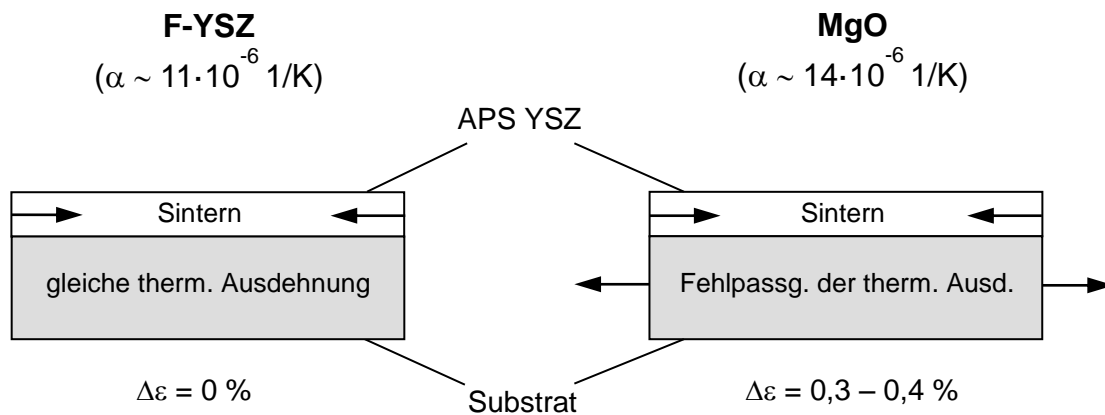


Abb. 4.5: Vergleich der keramischen Substrate F-YSZ und MgO

4.3.2 Oberflächenperforation, Auslagerung und Ablösung

Zur Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen dem keramischen Substrat und der plasmagespritzten Deckschicht musste eine Perforation der Substratoberfläche vorgenommen werden. Kurze Pulse eines CO₂-Lasers (Modell „Diamond G-100“ des Herstellers Coherent) erzeugten Lochabstände von 250 µm in F-YSZ (Abb. 4.6) und 200 µm in MgO sowie ausreichende Lochtiefen (Abb. 4.7). Die verwendeten Laser-Parameter sind in Tab. 4.4 aufgelistet. Anschließend erfolgte ein Spannungsarmglühen für 10 h bei 1350°C (Aufheiz-/Abkühlrate: 5 K/min) sowie eine Reinigung mit Wasser und Bürste.

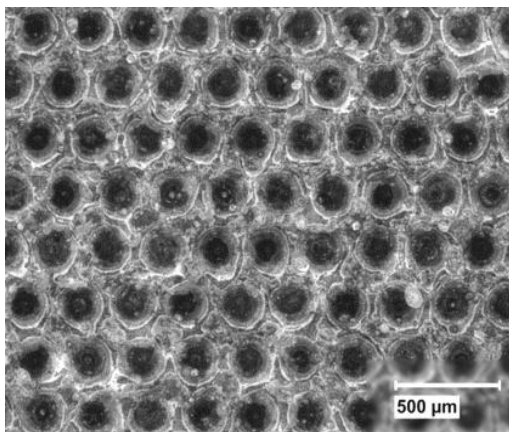


Abb. 4.6: Perforierte Oberfläche des F-YSZ-Substrates

Tab. 4.4: Laser-Perforationsparameter

Parameter	F-YSZ	MgO
Vorschub, mm/s	20	20
Pulsfrequenz, Hz	80	100
Pulsdauer, µs	500	1000
Energie je Puls, mJ	ca. 75	ca. 130

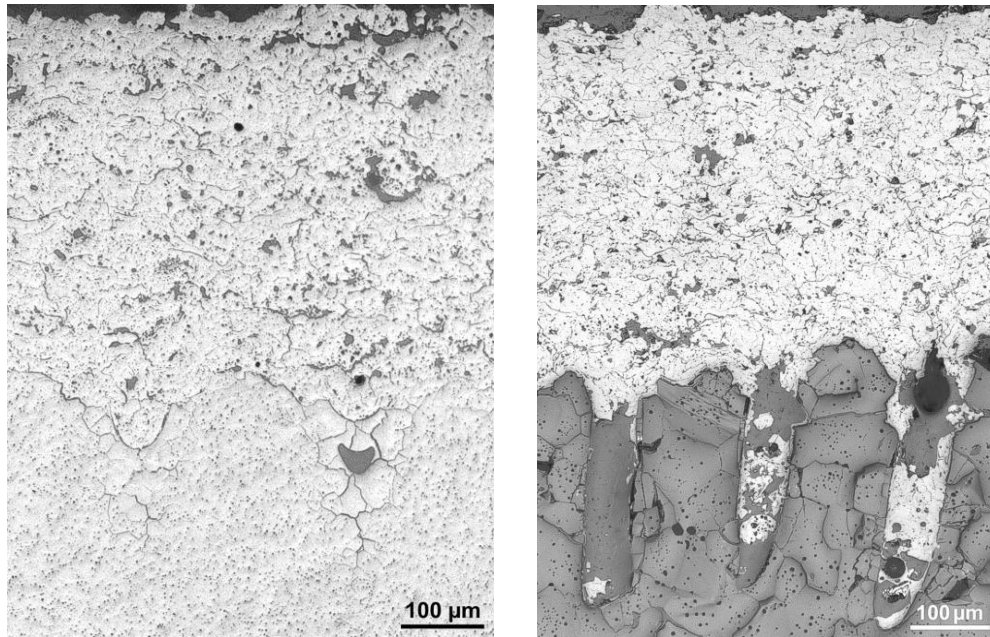


Abb. 4.7: Querschliffe von APS-YSZ-Schichten auf perforiertem F-YSZ (Charge F2, links) sowie perforiertem MgO (Charge M4, rechts)

Nach dem Beschichten wurden aus den Platten Proben der Größe $50 \times 10 \text{ mm}^2$ herausgesägt und im Laborofen wärmebehandelt. Abb. 4.8 zeigt ein Probenstück der Größe $52 \times 21 \text{ mm}^2$, in welches längsseitig ein Kerb eingebracht wurde, um später zwei Streifen mit oben genannter Dimension zu extrahieren.

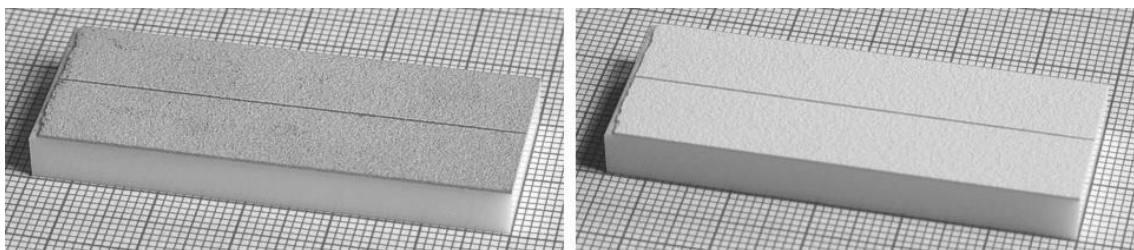


Abb. 4.8: APS-YSZ auf F-YSZ-Substrat (links: Spritzzustand, rechts: nach 100h@1300°C)

Bei Auslagerungen zwischen 1200°C und 1300°C kam es vereinzelt zu partiellen Delaminationen (Abb. 4.9). Vergleichsmessungen zwischen großflächig und geringfügig abgelösten Proben einer Charge zeigten jedoch keinen signifikanten E-Modul-Unterschied. Es kann somit geschlussfolgert werden, dass die Loslösungen während der Abkühlung aufgrund der entstehenden Druck- bzw. Schubspannungen geschehen sind.

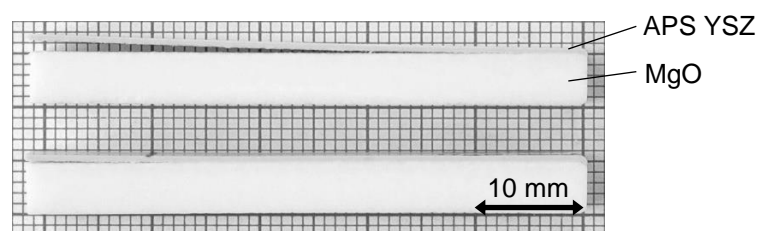


Abb. 4.9: Partielle Delaminationen von APS-YSZ auf MgO nach Auslagerung für 100 h bei 1300°C (Proben einer Charge)

Zur Trennung der Schicht vom Substrat wurde das System schichtseitig auf einen metallischen Träger aufgewachst (Wachstyp: Bienenwachs) und das keramische Substrat mit einer Präzisions-Flachschleifmaschine („Topfschleifmaschine“) abgetragen. Nach dem Abwachsen mussten das infiltrierte Wachs noch bei 700°C ausgebrannt und anhaftende Substratreste per Hand mit P80- und P220-Schleifpapier entfernt werden.

4.4 Gezwungene Belastung unter Temperaturgradient in der Turbine

Vom Industriepartner wurde ein Teil einer Hitzeschildplatte aus einem GuD-Kraftwerk zur Verfügung gestellt (Abb. 4.11). Diese war 6601 Stunden in Betrieb gewesen und hatte dabei 12 Starts miterlebt, was eine überwiegend stationäre Temperaturbelastung impliziert (insgesamt 6987 äquivalente Betriebsstunden¹²). Die Oberflächentemperatur während des Betriebes betrug ca. 1250°C, an der Grenzfläche zum HV lag die Temperatur bei ca. 870°C (Abb. 4.10). Es wurde in der Arbeit vereinfachend von 6600 h Belastung unter dem angenommenen Thermogradienten ausgegangen.

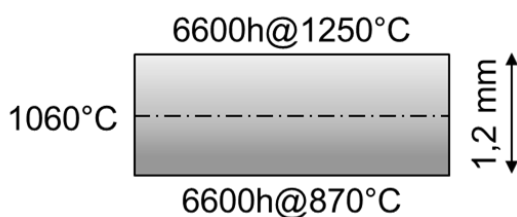


Abb. 4.10: Veranschaulichung der Temperaturgradientenbelastung in der Hitzeschildplatte

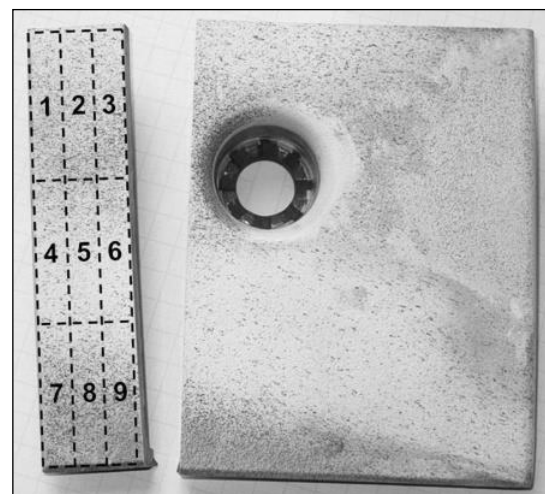


Abb. 4.11: Hitzeschildplatte mit skizzierter Probenentnahme (9 Proben á 50×10 mm²)

Die Schicht besaß basierend auf der Gefügebildanalyse eine Porosität von ca. 12 % sowie eine Dicke von ca. 1,2 mm. Das Ablösen („stripping“) geschah durch Auflösung des HV in heißer konzentrierter Salzsäure. Zur Untersuchung des Steifigkeitsgradienten wurden die Proben in der oben genannten Schleifmaschine auf die halbe Dicke abgedünnt, sodass die oberflächen- und grenzflächennahe Seite (OF-nah, GF-nah) separat getestet werden konnten (Abschnitt 8.4).

¹² siehe Fußnote Nr. 7

5 3P-Komposit-Biegung zur Bestimmung der planaren Steifigkeit

5.1 Biegung schubstarrer Verbundbalken

Da Biegemethoden in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielen, soll zu Beginn der folgenden zwei Kapitel jeweils kurz auf die Modellvorstellungen von Bernoulli¹³ (Biegung schubstarrer Balken) und Timoshenko¹⁴ (schubelastischer Balken) eingegangen werden. Der Fokus liegt zunächst auf dem 2-Komponenten-Verbundbalken, später wird ein analytischer Ausdruck für die Enden-Nachgiebigkeit von Kragbalken abgeleitet (Abschnitt 6.1).

Gegeben sei ein n-lagiger Schichtverbund mit Balkengeometrie und rechteckigen Querschnitten seiner Komponenten der mit einem Biegemoment M_b belastet wird. Gemäß der Bernoulli-Näherung für schlanke Balken und kleine Durchbiegungen wird die Schubabsenkung vernachlässigt. Dadurch sind die (vertikalen) Querschnittsflächen im gebogenen Zustand zwar gedreht, bleiben aber eben und besitzen weiterhin eine Orientierung senkrecht zur Neutralen Faser („Normalenhypothese“).

Beispielhaft wird ein Substratbalken mit Höhe h_1 , Breite b_1 und Elastizitätsmodul E_1 betrachtet, auf dem eine Schicht mit h_2 , b_2 und E_2 ideal haftet. An den Enden des Kompositbalkens werde je ein Biegemoment M_b in der Art aufgebracht, dass die Randfaser (RF) der Schicht unter Zug und die des Substrates unter Druck gerät (Abb. 5.1).

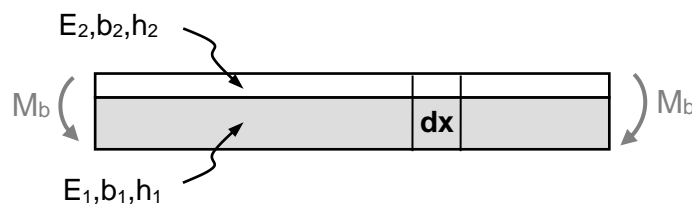


Abb. 5.1: Verbund-Biegebalken mit Biegeelement dx

Abhängig vom anliegenden Moment und der Biegesteifigkeit des Verbundes S_b stellt sich in der dehnungsfreien neutralen Faser der Krümmungsradius¹⁵

$$R = \frac{S_b}{M_b} \quad (5.1)$$

ein und über die Balkendicke ergibt sich ein linearer Dehnungsverlauf der Form

¹³ Jakob I. Bernoulli (1655–1705)

¹⁴ Stephen P. Timoshenko (1878–1872, engl. Transkription des Namens)

¹⁵ Der Krümmungsradius $R(x_0)$ ist der Radius des Kreises, welcher eine ebene Kurve $w(x)$ an einem bestimmten Punkt $(x_0 | w_0)$ am besten annähert. Er wird definiert über $R(x_0) = |(1 + w'(x_0)^2)^{1.5} / w''(x_0)|$.

$$\varepsilon(z) = \frac{z - z_0}{R}. \quad (5.2)$$

z_0 bezeichnet dabei die vertikale Position der dehnungsfreien neutralen Faser (NF, Abb. 5.2). Der Ursprung $z = 0$ kann zwar frei festgelegt werden, praktisch empfiehlt es sich jedoch, dafür entweder die Neutrale Faser selbst oder – wie in dieser Arbeit geschehen – die Balkenunterseite zu wählen.

Da sich die E-Moduln von Substrat und Schicht unterscheiden, erfährt der resultierende Spannungsverlauf gemäß

$$\sigma(z) = E(z) \cdot \varepsilon(z) \quad (5.3)$$

an der Grenzfläche eine Unstetigkeit (Sprung). Abb. 5.2 zeigt diesen Fall, wobei davon ausgegangen wird, dass $b_2 \cdot E_2 > b_1 \cdot E_1$. Die Position der neutralen Faser liegt somit außerhalb der Balkenmitte. Sie kann mit der Annahme gewonnen werden, dass sich die entstehenden Zug- und Drucknormalkräfte F_x über die Querschnittsfläche A gegenseitig aufheben. Es gilt

$$\sum F_x = \int_A \sigma(z) dA = 0, \quad (5.4)$$

wobei $dA = b dz$.

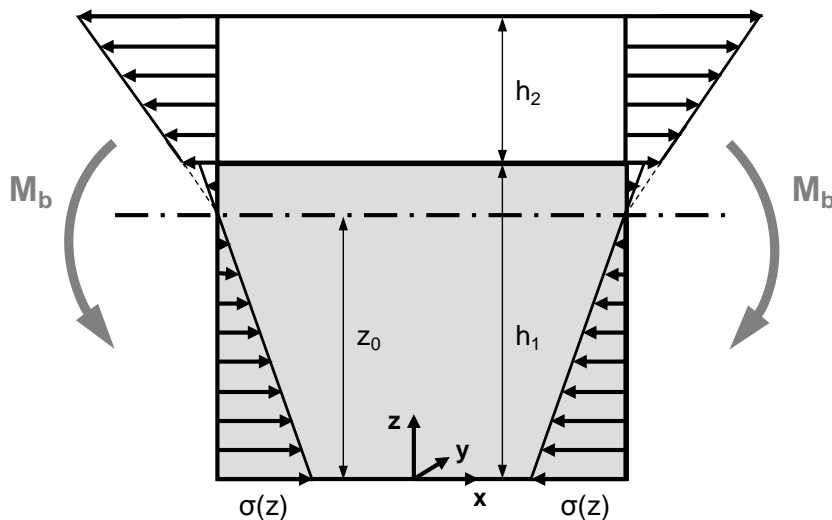


Abb. 5.2: Verbund-Biegebalkenelement dx

Einen expliziten Ausdruck für die Biegesteifigkeit erhält man mittels Integration der $(z - z_0)$ -gewichteten Spannungen über die Querschnittsfläche (Momentenbilanz; Drehachse bei $z = z_0$) und Multiplikation mit dem Krümmungsradius gemäß (5.1):

$$S_b = R \cdot M_b = R \int_A (\sigma(z) \cdot (z - z_0)) dA \quad (5.5)$$

Für einen Mono-, Doppel- und Mehrlagenbalken (allgemeiner Fall) mit Rechteckquerschnitt der Komponenten berechnen sich die Position der NF und die Biegesteifigkeit schließlich wie folgt:

a) Homogener Balken:

$$z_0 = \frac{h}{2}, \quad S_b = \frac{1}{12} E b h^3, \quad (5.6), (5.7)$$

b) Doppellagenbalken:

$$z_0 = \frac{b_1 E_1 h_1^2 + 2 b_2 E_2 h_1 h_2 + b_2 E_2 h_2^2}{2(b_1 E_1 h_1 + b_2 E_2 h_2)}, \quad (5.8)$$

$$S_b = \frac{1}{12} \left(\frac{E_1^2 b_1^2 h_1^4 + E_1 E_2 b_1 b_2 (4 h_1^3 h_2 + 6 h_1^2 h_2^2 + 4 h_1 h_2^3) + E_2^2 b_2^2 h_2^4}{E_1 b_1 h_1 + E_2 b_2 h_2} \right), \quad (5.9)$$

c) Multilagenbalken (n Lagen) [157]:

$$z_0 = \frac{\sum_{i=1}^n E_i b_i h_i \left(2 \sum_{j=1}^{i-1} h_j + h_i \right)}{\left(2 \sum_{i=1}^n E_i b_i h_i \right)}, \quad (5.10)$$

$$S_b = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n E_i b_i \left[\left(\sum_{j=1}^i h_j - z_0 \right)^3 + \left(z_0 - \sum_{j=1}^{i-1} h_j \right)^3 \right]. \quad (5.11)$$

5.2 Methodik

Es wird eine WDS-Probe (Index 2, 10×50 mm²) vollflächig auf einen 3-mm-dicken¹⁶ AlMg-Substratbalken (Index 1, 120×10×3 mm³) geklebt und der Verbund als Kompositbalken mit einer einheitlichen Breite $b_1 = b_2 = b$ betrachtet. Eine eventuelle Behinderung der Querkontraktion in der Breitenrichtung ($b = 10$ mm) und die damit verbundene Steifigkeitserhöhung in Längenrichtung werden vernachlässigt (s. Abschnitt 5.5). Die Bestimmung der Biegesteifigkeit erfolgt anschließend in klassischer 3P-Konfiguration, wobei die Schubabsenkung unterhalb der Finne im Zentrum ebenfalls nicht berücksichtigt wird (s. Abschnitt 5.5). Der auf zwei Widerlagern aufliegende Balken wird von einer (oberen) Finne symmetrisch quasistatisch belastet (Abb. 5.3). Gleichzeitig erfassen drei zentrierte, äquidistante Taster-Finger unterhalb des Balkens (Abb. 5.4) die Änderung der Biegelinie (Durchbiegungsdifferenz der beiden äußeren zum inneren Taster-Finger). Wegen des fehlenden Einflusses der Nachgiebigkeit im Bereich der Lager kann hierdurch eine höhere Genauigkeit als bei einfacher zentraler Messung an einem Punkt erzielt werden.

¹⁶ Da die Sensitivität des Verfahrens vom Verhältnis der Biegesteifigkeiten ($S_b = E b h^3 / 12$) zwischen Schicht und Substratbalken abhängt (Ziel hier: mind. 0,05 %), wurde eine Balkendicke von 3 mm gewählt. Geringere Dicken hingegen würden die Handhabbarkeit bei der Präparation verschlechtern und eine (zu) geringe Maximallast unter 3P-Biegebelastung erlauben.

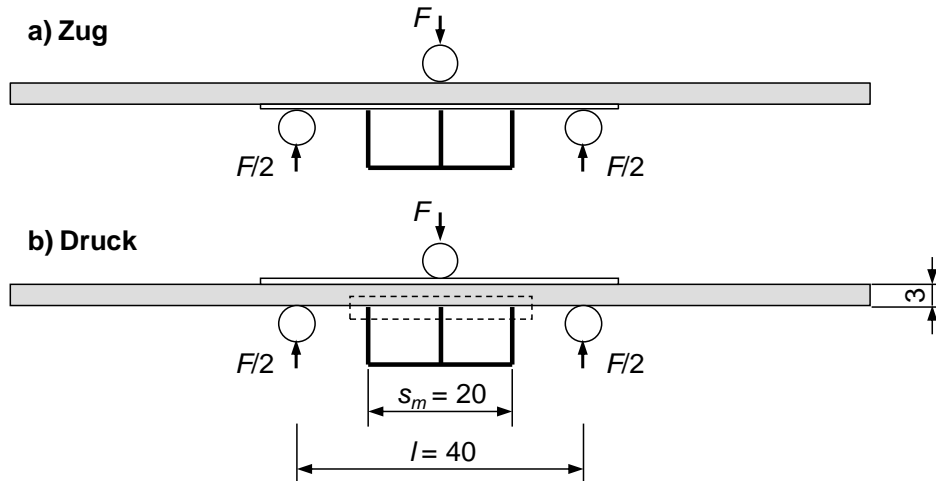


Abb. 5.3: 3P-Komposit-Biegung in Zug- und Druckkonfiguration

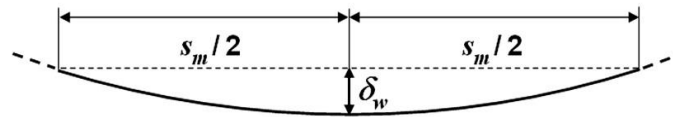


Abb. 5.4: Messung der Biegelinie

Gemäß der Bernoulli-Biegetheorie beschreibt

$$w(x) = \frac{Fx(3l^2 - 4x^2)}{48S_b} \quad (5.12)$$

die Biegelinie im Bereich $0 \leq x \leq l/2$. Somit gilt für die Durchbiegungsdifferenz der beiden äußeren zum inneren Tasterfinger (Abb. 5.4)

$$\delta_w = w(l/2) - w\left(\frac{l - s_m}{2}\right) = \frac{Fs_m^2(3l - s_m)}{96S_b} \quad (5.13)$$

und es wird abhängig vom Anstieg der Kraft-Weg-Kurve $m = F/\delta_w$ eine Verbundbiegesteifigkeit

$$S_b = \frac{ms_m^2(3l - s_m)}{96} \quad (5.14)$$

gemessen. Mit (5.9) ergibt sich schließlich der analytische Ausdruck des Schicht-E-Moduls:

$$E_2 = \frac{1}{16bh_2^3} \left(\frac{-16bE_1(2h_1^3 + 3h_1^2h_2 + 2h_1h_2^2) + ms_m^2(3l - s_m) + m^2s_m^4(9l^2 - 6s_m l + s_m^2) + 32mbE_1s_m^2(2h_1^3s_m - 6h_1^3l + 3h_1^2h_2s_m - 9h_1^2h_2l + h_1h_2^2s_m - 3h_1h_2^2l) + 1024b^2E_1^2(h_1^6 + 3h_1^5h_2 + 4h_1^4h_2^2 + 3h_1^3h_2^3 + h_1^2h_2^4)}{m^2s_m^4(9l^2 - 6s_m l + s_m^2) + 32mbE_1s_m^2(2h_1^3s_m - 6h_1^3l + 3h_1^2h_2s_m - 9h_1^2h_2l + h_1h_2^2s_m - 3h_1h_2^2l) + 1024b^2E_1^2(h_1^6 + 3h_1^5h_2 + 4h_1^4h_2^2 + 3h_1^3h_2^3 + h_1^2h_2^4)} \right). \quad (5.15)$$

Zur Auswahl der maximalen Kraft im experimentellen Belastungszyklus ist es notwendig, die jeweils auftretende größte RF-Dehnung bzw. -Spannung zu kennen. Diese treten bei der 3P-Biegung unterhalb der Finne auf:

$$\varepsilon_{\max}^{3P} = \varepsilon(l/2) = \frac{z - z_0}{R(l/2)} = z - z_0 \frac{S_b}{M_b(l/2)} = \frac{4(z - z_0)}{Fl} S_b, \quad (5.16)$$

mit z_0 ... Position der neutralen Faser, R ... Biegeradius und M_b ... Biegemoment.

Mit (5.8) und

$$z = \begin{cases} 0 \\ h_1 + h_2 \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{matrix} \varepsilon_{1,\max}^{3P} \\ \varepsilon_{2,\max}^{3P} \end{matrix}. \quad (5.17)$$

ergeben sich Maximaldehnungen an den Oberflächen von Substrat (Index 1) und Schicht (Index 2) von

$$\varepsilon_{1/2,\max}^{3P} = \mp \frac{3lF}{2b} \left(\frac{E_1 h_1^2 + 2E' h_1 h_2 + E_2 h_2^2}{E_1^2 h_1^4 + E_1 E_2 (4h_1^3 h_2 + 6h_1^2 h_2^2 + 4h_1 h_2^3) + E_2^2 h_2^4} \right) \quad (5.18)$$

wobei

$$E' = \begin{cases} E_2 \\ E_1 \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{matrix} \varepsilon_{1,\max}^{3P} \\ \varepsilon_{2,\max}^{3P} \end{matrix}. \quad (5.19)$$

Über das uniaxiale Hooke'sche Gesetz können ferner die entsprechenden RF-Spannungen abgeleitet werden.

5.3 Probenpräparation und Durchführung

Zu Beginn der Präparation wurden der metallische Substratbalken und der Probenstreifen zur Erzielung planparalleler Flächen angeschliffen. Anschließend wurden die Dicken h_1 und h_2 bestimmt (s. auch Abschnitt 7.1.3) und es folgte das vollflächige mittige Aufkleben der Schicht auf die zuvor mit Lösungsmittel gereinigte Substratoberfläche (Kleber: UHU plus endfest 300). Zum Aushärten wurde der Verbund mit einem geringen Gewicht beschwert, sodass sich eine möglichst dünne Filmdicke zwischen Schicht und Balken ergab. Nach dem Abschleifen der Kleberwulste an den langen Seitenflächen konnte die Breite b gemessen werden. Epoxidharzmasse, die sich auf der Schichtober- und Balkenunterseite abgelagert hatte, musste mit einem Skalpell entfernt werden.

Die Messungen erfolgten mit weggesteuerter Belastung, wobei sich Kraftsteigerungsraten von ca. 3,5 N/s ergaben. Als Maximallast wurde i. d. R. 55 N bzw. ein Biegemoment von 0,55 Nm gewählt, sodass die RF-Dehnungen in der Schichtprobe betragsmäßig 0,05 % nicht überschritten. In Literaturuntersuchungen konnten bei WDS in diesem Bereich keine signifikante Steifigkeitsänderungen beobachtet werden [128] [132].

Der Anstieg der Kraft-Durchbiegungskurve $m = F/\delta_w$ diente als eigentlicher Messwert und wurde von der Gerätesoftware über eine lineare Regression im oberen Abschnitt der Messgeraden (45–55 N) ermittelt. Da Belastungs- und Entlastungskurve bei Testmessungen deckungsgleich verliefen, konnte der Anstieg zeitsparend bereits

während der Krafterhöhung bestimmt werden. Zur besseren statistischen Absicherung wurden jeweils vier Messungen – zwei in Zug- und zwei in Druckposition – durchgeführt (Abb. 5.3).

Testmessungen an AlMg- und Stahlbalken ohne aufgeklebte Schicht zeigten, dass Schwankungen in den Maschineneinstellungen (Lager- u. Messstiftpositionen: l , s_m) Einfluss auf den ermittelten E-Modul-Wert hat. Überdies wurde im Verlauf der Validierungsmessungen mit Schicht (Abschnitt 5.4) deutlich, dass genauere Schichtsteifigkeiten erzielt werden können, wenn – insbesondere nach einem Umbau – der für die Auswertung benötigte Substrat-E-Modul ebenfalls mit der aktuell verwendeten Konfiguration bestimmt wird (gemittelte Messungen an 5 Metallbalken in jeweils 4 Positionen). Dadurch ist auch eine Reduzierung des durch die Vernachlässigung von Schubabsenkung und Querkontraktionsbehinderung bedingten Messfehlers möglich (s. Abschnitt 5.5). Ferner können Steifigkeitsunterschiede verschiedener AlMg-Legierungen (Literaturwerte: $E \approx 69\text{--}72\text{ GPa}$) erkannt werden. Eine Einstellung, mit der man für den „nackten“ Träger geringere bzw. höhere E-Modul-Werte erhält, bewirkt bei Kompositmessung Abweichungen des Schichtmoduls in gleicher Weise. In diesem Falle würde die Verwendung einer höheren bzw. niedrigeren Literatur-/Herstellerangabe den Fehler noch verstärken. Bei zu großer Abweichung vom erwarteten E-Modul-Wert (69,5 GPa für die verwendete AlMg-Legierung, 205 GPa für Stahl) müssen die Lagerpositionen entsprechend nachjustiert werden. Generell ist eine Abstandslehre mit prismatischen Kerben zum genauen Einstellen der Rollenabstände hilfreich.

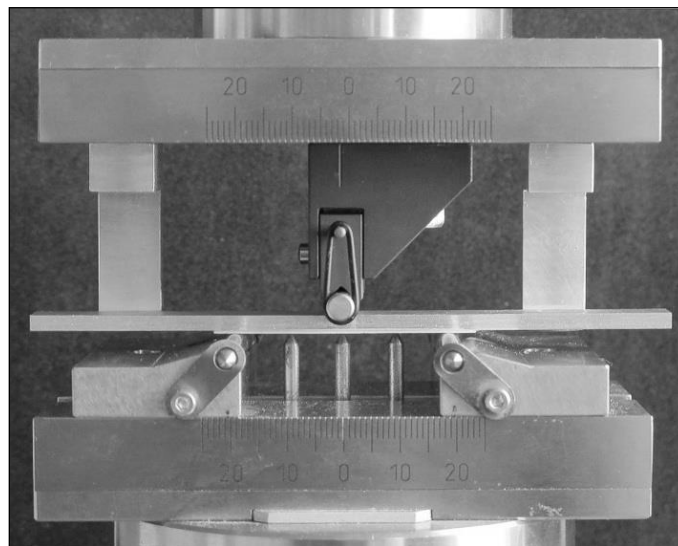


Abb. 5.5: Aufbau der 3P-Biegung mit Kompositbalken in „Zugposition“

5.4 Validierung

Zur Untersuchung der Validität dienten Schichten mit bekannter Steifigkeit (Tab. 5.1). Dabei wurde je Material i. d. R. nur eine Probe präpariert und gemessen. Bei Glas

standen drei Proben zur Verfügung. Da Messungen an hochmoduligen Proben auf AlMg-Balken zuvor auffallend geringe Werte ergeben hatten, kam ab einem erwarteten E-Modul von 110 GPa Baustahl (Wst.-Nr. 1.0037) als Trägermaterial zur Anwendung. Als Faustregel ergab sich daraus, dass der Schichtmodul das 1,5-fache der Substratsteifigkeit nicht überschreiten sollte. Im Sinne einer guten Messsensitivität darf der Trägermodul jedoch auch nicht zu hoch sein. Insgesamt können mit der AlMg-Legierung und Stahl Schicht-E-Modulwerte im Bereich 15–340 GPa zuverlässig bestimmt werden. Die Übereinstimmung mit der Korrelationsgerade (Referenz-Messung) in Abb. 5.6 ist daher sehr gut. Hervorzuheben sind die Materialien Glas, AlMg-Legierung, Varistor-Keramik und Silizium, da hier die zuverlässigsten Referenzwerte zur Verfügung standen (Quellen: externes Labor, Literatur).

Tab. 5.1: Ergebnisse der Validierung mit Modellmaterialien (3P-Verbund-Biegung)

Material	E-Modul (Referenz), GPa	Dicke, mm	Referenz- quelle(n)	E-Modul (gemessen), GPa	Abweichg., %
Pb	15	0,61	[255] [256]	18,5	+23,3
Bi	33	0,66	[255] [256]	31	-6,1
Sn	45	0,64	[255] [256]	40,5	-10
Kalk-Natron-Glas	70	0,82	[158]	68,5	-2,1
AlMg	70,3	0,56	[255]	70	-0,43
Varistor-Keramik (ZnO)	108	0,62	[159]	105,5	-2,3
Cu (geglüht)	110	0,61	[160]	121	+10
Si <100>	130	0,53	[161]	129	-0,77
Si <110>	169	0,53	[161]	170	+0,59
Rubalit® 708S (Al ₂ O ₃ , 96%iger Dichte)	340	0,64	[162]	320	-6

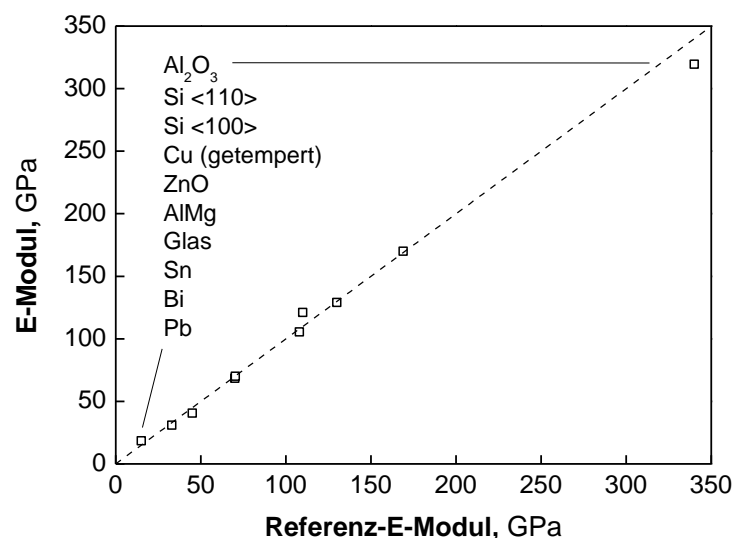


Abb. 5.6: Grafische Darstellung der Korrelation mit den Referenzwerten

5.5 Fehlerbetrachtung

Vernachlässigung des Klebers

Der etwa 20–30 µm dicke Haftfilm zwischen Schichtprobe und Trägerbalken (Abb. 5.7) geht nicht in die Auswertung nach (5.15) mit ein. Die Steifigkeitsanteile von Träger, Kleber und Schicht an der gemessenen Gesamtbiegesteifigkeit können somit nicht exakt den einzelnen Komponenten zugeordnet werden und es errechnet sich ein höherer Schicht-E-Modul (E_2) als tatsächlich vorhanden ist.

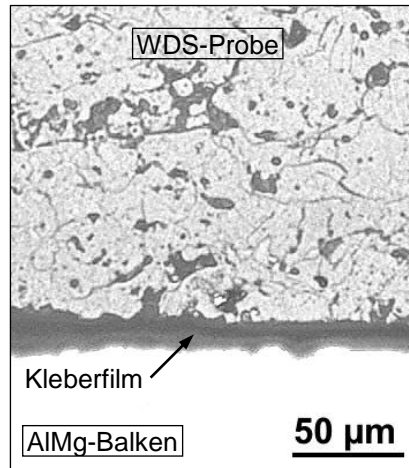


Abb. 5.7: Querschliff einer auf einen AlMg-Balken geklebten WDS-Probe

Die Biegesteifigkeit eines 3-lagigen Verbundbalkens mit der einheitlichen Breite b bestehend aus einem Trägerbalken (Index 1), einer Schicht (Index 2) sowie einem die beiden Komponenten verbindenden Kleberfilm (Index k) ergibt sich nach der Bernoulli-Theorie bzw. gemäß (5.10) und (5.11) zu

$$S_b^{(3K)} = \frac{b}{12} \frac{\left(\begin{aligned} &E_1^2 h_1^4 + E_k^2 h_k^4 + E_2^2 h_2^4 \\ &+ 4(E_1 E_k (h_1^3 h_k + h_1 h_k^3) + E_1 E_2 (h_1^3 h_2 + h_1 h_2^3) + E_k E_2 (h_k^3 h_2 + h_k h_2^3)) \\ &+ 6(E_1 E_k h_1^2 h_k^2 + E_1 E_2 h_1^2 h_2^2 + E_k E_2 h_k^2 h_2^2) + 12 E_1 E_2 h_1 h_k h_2 (h_1 + h_k + h_2) \end{aligned} \right)}{E_1 h_1 + E_k h_k + E_2 h_2}. \quad (5.20)$$

Durch den Vergleich der theoretischen Biegesteifigkeiten von Modell-Verbundbalken mit und ohne Kleberschicht (Gleichung (5.20) und (5.9)) kann der resultierende Fehler abgeschätzt werden. Dabei muss der Schicht-E-Modul im 2-Lagen-Modell $E_2^{(2K)}$ soweit angepasst werden, dass die höhere Steifigkeit des 3-Komponenten-Balkens $S_b^{(3K)}$ erreicht wird. Für einen Kompositbalken mit $E_1 = 69,5$ GPa, $h_1 = 3$ mm, $E_k = 1,8$ GPa [163], $h_k = 0,03$ mm, $E_2^{(3K)} = 20$ –120 GPa und $h_2 = 0,4$ –0,8 mm ($E_2^{(3K)}$ und h_2 typisch für die in dieser Arbeit charakterisierten APS WDS) bedeutet dies ein Fehler von ca. +4 % (Abb. 5.8). Bei einer Filmdicke von 0,05 mm erhöht sich die Abweichung auf ca. +7 %. Mit dem Anpressen der Schichtprobe auf den Trägerbalken sollte daher beim Verkleben (Präparation, Abschnitt 5.3) eine möglichst geringe Kleberstärke sichergestellt werden können.

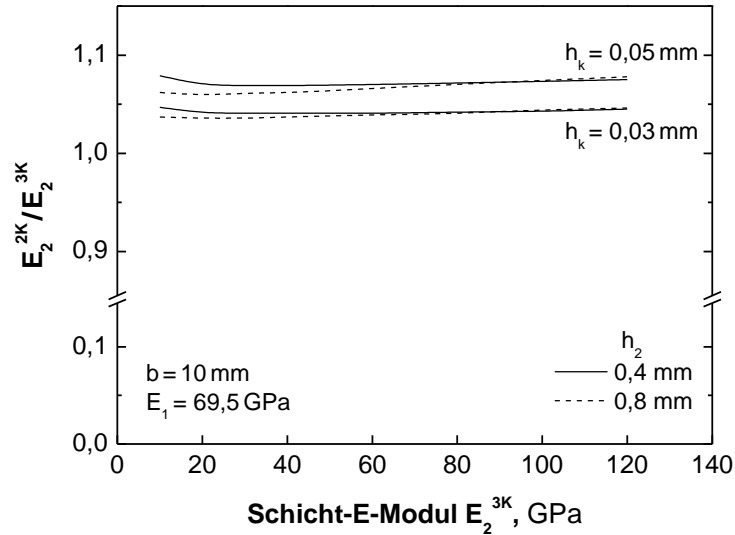


Abb. 5.8: Fehler bei der Bestimmung des Schicht-E-Moduls E_2 aufgrund der Vernachlässigung der Kleberschicht (Schichtdicke h_k) im 3PCB-Test (analytische Analyse anhand (5.20) und (5.9))

Die Infiltration der porösen WDS-Proben durch den Kleber wird in Abschnitt 6.3.2 ausführlicher diskutiert, die resultierende Steifigkeitsänderung des betroffenen Schichtbereiches wegen des etwa 10–15-fach höheren E-Moduls der Keramik(matrix) aber ebenfalls außer Acht gelassen.

Vernachlässigung der Schubabsenkung und der Querkontraktionsbehinderung

Eine vollständige Behinderung der Querkontraktion über die Balkenbreite b ergäbe mit $\nu \approx 0,3$ theoretisch einen um max. ca. 10 % steiferen Kompositbalken (Faktor: $1/(1-\nu^2)$). Diesem Effekt wirkt die Nachgiebigkeitserhöhung durch (Querkraft-)Schubabsenkung entgegen (vgl. Abschnitt 6.1).

Der Timoshenko-Biegetheorie folgend würde ein in der 3PCB-Konfiguration belasteter, homogener Rechteckbalken (mit E-Modul E und Dicke h) aufgrund der Schubdeformation einen zusätzlichen Beitrag zur Durchbiegungsdifferenz δ_w von

$$(\Delta\delta_w)_{Schub} = \frac{F}{2Eb} \frac{s_m(1+\nu)}{\kappa \cdot h} \quad (5.21)$$

aufweisen. Der Schubkorrekturfaktor κ ist in Abschnitt 6.1 näher erläutert. Der gebogene Balkenbereich über den drei Messstiften (Abb. 5.3) wird hierbei als zwei fest eingespannte Kragbalken der Länge $s_m/2$ gesehen, die jeweils an den (äußeren) Enden mit der Kraft $F/2$ belastet sind. Diese Betrachtung ergibt für die im 3PCB-Test zu bestimmende Schichtsteifigkeit eines Verbundbalkens (Auswertung nach (5.13)) mit $h_1 = 3$ mm, $h_2 = 0,6$ mm, $E_1 = E_2 = 69,5$ GPa, $\kappa = 13/15$ und $\nu = 3/10$ einen relativen Fehler von (-)10,5%.

In einer FE-Analyse (FEA) mit der Software Mecway (Mecway Ltd., Wellington, Neuseeland) konnte der Einfluss beider oben genannter Effekte auf den nach (5.15) ausgewerteten Schicht-E-Modul E_2 untersucht werden. Im Vergleich zur Bernoulli-

Theorie ergab die Simulation mit dem linear-elastischen FE-Modell (50-mm-Verbundbalken unter 3P-Biegung nach Abb. 5.3a, Kantenlänge der 20-Knoten-Quaderelemente $\leq 0,5$ mm) höhere Durchbiegungsdifferenzen δ_w . Werden diese mit (5.15) ausgewertet, so resultieren kleinere Schichtsteifigkeiten als ursprünglich im FE-Modell vorgegeben. Der Ablauf der Analyse ist in Abb. 5.10 skizziert. Die Schubabsenkung hat demnach einen stärkeren Einfluss auf die reale Balkenbiegung als die Versteifung durch behinderte Querkontraktion. Bezogen auf das theoretische 3PCB-Versuchsergebnis (Messung in 3P-Biegung und Auswertung gemäß Bernoulli-Theorie) resultiert für einen Standard-Verbundbalken ($h_1 = 3$ mm, $h_2 = 0,6$ mm) eine Schichtsteifigkeit mit max. (–)5 % relativem Fehler (Abb. 5.9). Wird die Durchbiegung eines 3-mm-ALMg-Balken ohne Schicht simuliert, so beträgt die Abweichung zwischen dem vorgegebenen E-Modul-Wert ($E_1 = 69,5$ GPa) und dem Wert, welcher durch analytische Auswertung gemäß Bernoulli-Theorie mit den FE-Ergebnissen für F und δ_w resultiert, lediglich (–)0,03 %. Bei einem 4-mm-ALMg-Balken sind es (–)1,48 %. Gehen die verringerten Steifigkeiten in analytische Auswertung ein, so reduziert sich der Fehler des simulierten 3PCB-Versuches. Dies wurde sowohl hier in der Fehlerbetrachtung (Abb. 5.10) als auch bei der experimentellen Durchführung (s. Abschnitt 5.3) berücksichtigt.

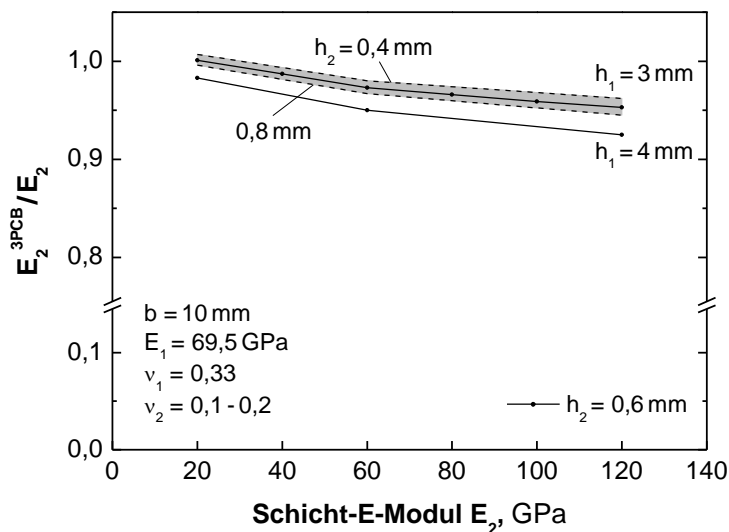


Abb. 5.9: Fehler bei der Bestimmung des Schicht-E-Moduls E_2 aufgrund der Vernachlässigung von Schubabsenkung und Querkontraktionsbehinderung im 3PCB-Test (FE-Analyse). Für den Wert der Querkontraktionszahl wurden verwendet: $\nu_2(E_2 \leq 40 \text{ GPa}) = 0,1$ sowie $\nu_2(E_2 \geq 100 \text{ GPa}) = 0,2$; sonst $\nu_2(E_2) = 0,15$.

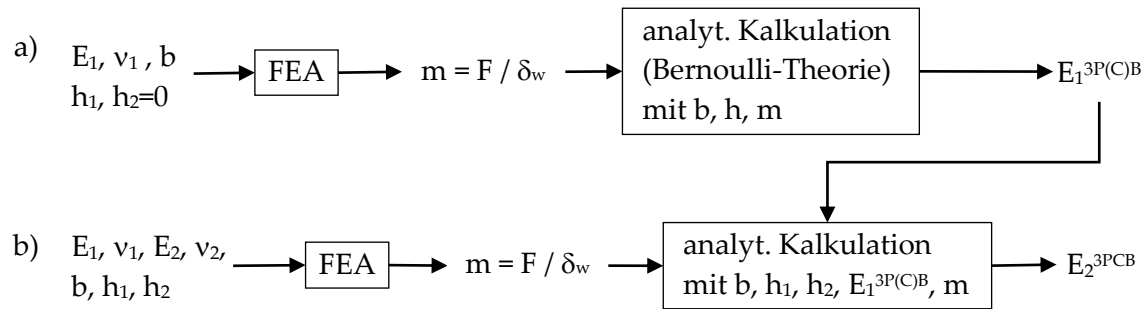


Abb. 5.10: Ablaufschema der Analyse des Fehlers durch Vernachlässigung der Schubabsenkung und der Querkontraktion im 3PCB-Test; FEA: Finite-Elemente-Analyse, a)/b): Trägerbalken ohne/mit Schicht

Die fehlende Berücksichtigung der Schubabsenkung (sowie der Querkontraktionsbehinderung) bei der Auswertung des 3PCB-Tests ruft somit einen vom Betrag her ähnlich großen relativen Fehler wie die Vernachlässigung der Kleberschicht hervor (Abb. 5.8 und Abb. 5.9). Da die Vorzeichen jedoch entgegengesetzt sind, heben sich beide Abweichungen größtenteils wieder auf.

Größtfehleranalyse

Wie auch später in Abschnitt 7.1.6 durchgeführt, diene eine Simulation aller wahrscheinlichen Variationen der Eingangsgrößen (Tab. 5.2) zur Abschätzung der maximalen Messabweichung bzw. Genauigkeit des Verfahrens. Es wird angenommen, dass Unterschiede zwischen realen und idealen Lager- und Messstiftabständen (l , s_m) bereits im Vorfeld der eigentlichen Messung bei der Bestimmung des Substratbalken-E-Moduls E_1 einfließen. Der angegebene relative Fehler des Anstieges $m^{(3P)}$ spiegelt einen Erfahrungswert wider und entspricht etwa der Standardabweichung (STABW) der vier je Probe registrierten Werte (2×Zug, 2×Druck).

Tab. 5.2: Größen und Unsicherheiten bei der 3P-Verbund-Biegemessung

Größe	Einheit	Wertebereich	geschätzte max. absolute Unsicherheit (\pm)
h_1	mm	3	0,01
h_2	mm	0,4–0,8	0,01
b	mm	10	0,02
E_1	GPa	69,5	0,2
s_m	mm	20	in E_1 enthalten
l	mm	40	in E_1 enthalten
m	N/mm	4200–9700	0,75 %

In Abb. 5.11 sind die Ergebnisse der numerischen Größtfehleranalyse in Abhängigkeit von Schichtsteifigkeit E_2 und -dicke h_2 dargestellt. Bei E-Modulwerten über 40 GPa sowie Schichtstärken ab 0,6 mm, mit denen vorrangig gearbeitet wurde, ergeben sich maximal mögliche Fehler unterhalb 10 %. Für dünnere und weichere Proben kann dieser Wert jedoch – bedingt durch eine ungünstige Fortpflanzung der Messfehler der

Eingangsgrößen (Tab. 5.2) – auf über 20 % ansteigen. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, bei zu erwartender geringer Steifigkeit E_2 mit dickeren Proben zu arbeiten.

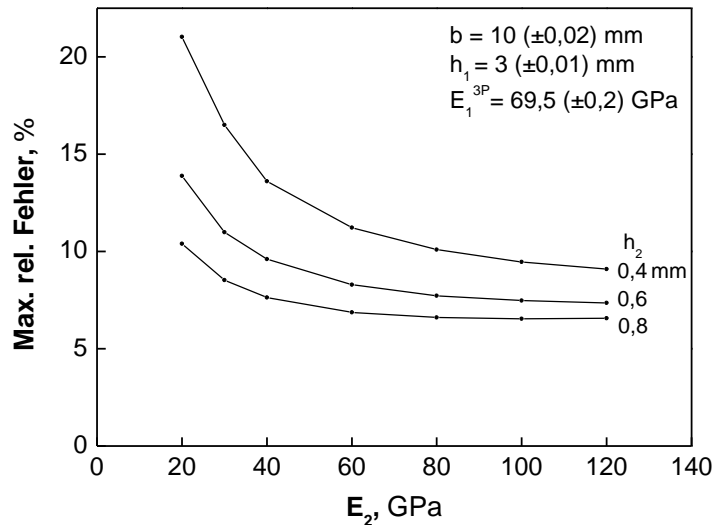


Abb. 5.11: Numerische Größtfehleranalyse der 3P-Komposit-Biegemessung

Die Validierungsergebnisse der Materialien mit besonders zuverlässigen Referenzwerten (Glas, AlMg, ZnO, Si) in Tab. 5.1 zeigen jedoch, dass die experimentell erzielten relativen Genauigkeiten unterhalb 5 % anzusiedeln sind.

5.6 Fazit

Mit der gewählten 3P-Verbund-Biegung (engl.: „3-point-composite-bending“, 3PCB) kann der planare effektive Elastizitätsmodul schichtförmiger Proben ($h_2 > 0,4$ mm) im Bereich $15 \text{ GPa} < E_2 < 300 \text{ GPa}$ (bei Verwendung von Trägerbalken aus AlMg und Stahl) unter Einbeziehung des gesamten Materialvolumens bestimmt werden. Die Nutzung von Standardprüftechnik ist dabei möglich. Es werden nur geringe Zug- und Druckdehnungen von max. 0,05 % erzeugt. Sorgfältige Präparation und Durchführung vorausgesetzt, liegt die empirische Messabweichung unterhalb von 5 %. Somit genügt i. d. R. eine kleine Probenanzahl.

Bedingt durch die Biegedeformation innerhalb der Schicht stellt sich bei der 3P-Belastung dort keine homogene Dehnung ein, sondern es treten lineare Gradienten in horizontaler (Abb. 5.12) und vertikaler (von der Grenz- zur Oberfläche, Abb. 5.2) Richtung auf. Da die Schicht ein (größtenteils unbekanntes) nichtlinear-elastisches Verhalten zeigt, ist über den 3PCB-Test keine dehnungsabhängige Steifigkeitsbestimmung möglich.

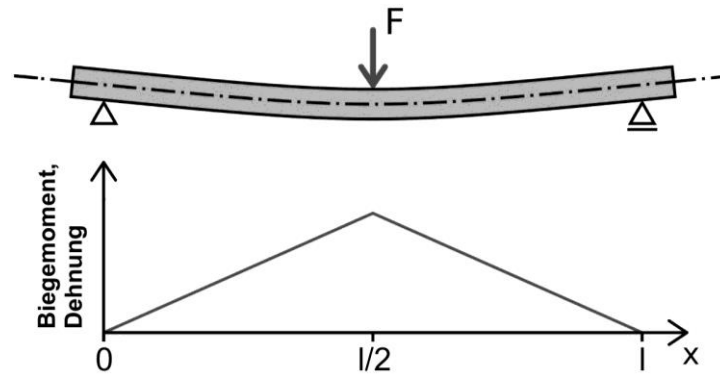


Abb. 5.12: Schematischer Verlauf von Biegemoment und Dehnung über der Balkenlänge eines Balkens unter 3P-Biegung

Messungen in „Druckposition“ liefern meist leicht höhere Werte (ca. 5–10 %) als unter Zug. Evtl. spielt hierbei das Riss schließen eine Rolle, welches die Kraftübertragung über Materialdefekte hinweg ermöglicht. Ebenso können Scherkräfte in der Kleberschicht einen Einfluss ausüben. Das Vorhandensein von Eigenspannungen in den WDS-Proben – erkennbar an einer Schichtkrümmung – kann diese Tendenz zwar im Einzelfall umkehren, wird jedoch durch die Berücksichtigung beider Belastungsrichtungen (Zug und Druck) bei der Kennwertbestimmung begrenzt.

Im Vergleich zur 4P-Biegung gestaltet sich die Durchführung der E-Modul-Messung mittels 3P-Biegung aufgrund der geringeren Anzahl an Druckpunkten einfacher (weniger Setz- und Hystereseeffekte, leichtere Gewährleistung der korrekten Ausrichtung/Symmetrie). Zudem können bei angestrebtem gleichen Tasterfingerabstand¹⁷ s_m kürzere Proben Verwendung finden.

¹⁷ Die Durchbiegungsdifferenz δ_w ist u. a. nach (5.13) kubisch abhängig vom Tasterfingerabstand s_m . Somit gilt für die Sensitivität des Schicht-E-Moduls näherungsweise $\Delta E_2/E_2 \approx 3 \cdot \Delta s_m/s_m$.

6 TDCB-Test zur Bestimmung des horizontalen Risswiderstandes

Für das Versagen dicker WDS bei längerer Exposition im HT-Gradienten ist vor allem der Horizontalrisswiderstand G_c innerhalb der Keramiksicht relevant. Um diesen für plasmagespritzte Schichten im Mode I zu bestimmen, wurde als weitere Messmethode eine Variante des Doppel-Kragbalken-Tests (engl.: „double-cantilever-beam“, DCB) genutzt. Eine linear ansteigende Balkendicke bzw. -höhe soll hierbei eine einfachere Durchführung und höhere Messgenauigkeit ermöglichen.

6.1 Biegung Schubelastischer Kragbalken

Im Gegensatz zur oben erläuterten Bernoulli-Theorie (Abschnitt 5.1) berücksichtigt Timoshenkos Biegemodell [164] zusätzlich die bei größeren Dicke-zu-Länge-Verhältnissen relevant werdenden Schubanteile der Durchbiegung.

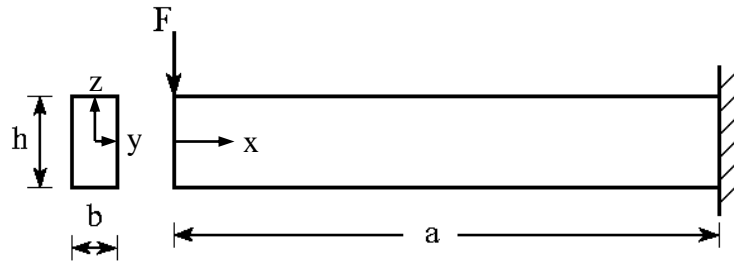


Abb. 6.1: Modell eines fest eingespannten Kragbalkens unter Biegelast am freien Ende

In Abb. 6.1 ist ein unter vertikaler Einzelkraft belasteter, fest eingespannter Kragbalken (engl.: „cantilever“) der Länge a , Breite b und Höhe bzw. Dicke h dargestellt. Infolge der Krafteinwirkung biegt sich der Balken und sein freies Ende verschiebt sich in vertikaler Richtung. Laut einschlägiger Lehrwerke der Technischen Mechanik (z. B. [165] [166]), setzt sich die Gesamtverschiebung in der Mitte des freien Balkenendes ($x = z = 0$) z. B. bei einer parabolischen Schubspannungsverteilung

$$\tau_{xz}(0 \leq x \leq a, z) = -\frac{3F}{2bh} \left(1 - 4 \frac{z^2}{h^2} \right), \quad (6.22)$$

aus einem Biegeanteil w_b (beinhaltet die Biegesteifigkeit EI) und einem Schubanteil w_s (beinhaltet die Schubsteifigkeit GA) zusammen. Es gilt

$$w(x = z = 0) = w_b + w_s = F \left(\frac{a^3}{3EI_y} + \frac{a}{\kappa GA} \right), \quad (6.23)$$

wobei E der E-Modul, I_y das axiale Flächenträgheitsmoment, G der Schubmodul, κ der Schubkorrekturfaktor (erfasst die Querschnittsgeometrie) und A die Querschnittsfläche sind. Für isotrope Materialien erhält man mit $G = E/(2 + 2\nu)$, $I_y = bh^3/12$ und $A = bh$ schließlich

$$w(x=z=0) = \frac{4F}{Eb} \left(\frac{a^3}{h^3} + \frac{(1+\nu)a}{2\kappa h} \right). \quad (6.24)$$

ν ist die Poisson-Zahl. κ korrigiert, dass die Verwölbung nicht berücksichtigt wird. reduzierte Querschnittsfläche zur „schubtragenden“ Fläche. Der Faktor ist allgemein von der Querschnittsform (und den Randbedingungen bzw. der Schubspannungsverteilung τ_{xz}) abhängig. Für ihn muss gelten:

$$\int_A \tau dA = G\kappa A \varphi, \quad (6.25)$$

wobei φ den durch Scherung verursachten Rotationswinkel bezeichnet [167] (Abb. 6.2).

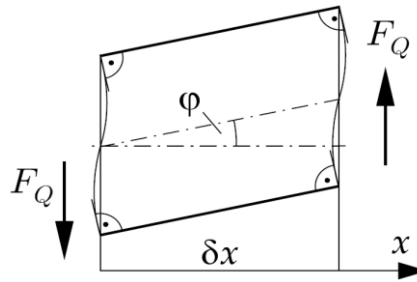


Abb. 6.2: Verformung eines Balkenelements infolge Schubkraft F_{Qz}

In der Literatur finden sich für κ verschiedene Angaben [168]. In der vorliegenden Arbeit wird der 1922 erstmals von Timoshenko formulierte Ausdruck

$$\kappa = \frac{5+5\nu}{6+5\nu} \quad (6.26)$$

verwendet [169].

Elastizität der Einspannung

Eine reale feste Einspannung (Abb. 6.1) ist nicht ideal steif, sondern es treten dort neben Abweichungen im Schubspannungsverlauf τ_{xz} („Randstörbereich“ [170]) auch zusätzliche Rotationen der Querschnittsfläche auf („Lagernachgiebigkeit“ [170]), welche vor allem bei dicken, kurzen Balken signifikante Unterschiede gegenüber der Endenverschiebung nach (6.24) bewirken. O'Donnell [171] gibt daher eine zusätzliche Durchbiegung im ebenen Spannungs- und Verzerrungszustand von

$$\Delta w_{ESZ}(x=0) = \frac{F}{Eb} \left(\frac{50}{3\pi} \left(\frac{a}{h'} \right)^2 + (1-\nu) \left(\frac{a}{h'} \right) \right) \quad (ESZ) \quad (6.27)$$

und

$$\Delta w_{EVZ}(x=0) = \frac{F}{Eb} \left(\frac{50}{3\pi} (1-\nu^2) \left(\frac{a}{h'} \right)^2 + (1-\nu-2\nu^2) \left(\frac{a}{h'} \right) \right) \quad (EVZ) \quad (6.28)$$

an, wobei er den Einfluss des Rundungsradius r der Innenkanten („fillets“) am Balkenübergang zur Einspannung über $h' = h + 1,5r$ für $r/h \leq 1/8$ einbezieht.

Kanninen [172] leitet folgenden Ausdruck für die Gesamtverschiebung ab:

$$w(x=0) = \frac{4F}{Eb} \left(\left(\frac{a}{h} \right)^3 + \frac{3}{4} \sqrt{5} \left(\frac{a}{h} \right)^2 + \frac{2}{3} \frac{a}{h} + \frac{3}{16} \sqrt{5} \right). \quad (6.29)$$

Dabei wird von einer Querkontraktionszahl $\nu = 3/11 = 0,273$ und einem Schubkorrekturfaktor $\kappa = (10+10\nu)/(12+11\nu) = 28/33 = 0,848$ (nach [173]) ausgegangen. Auffällig ist hierbei, dass die Durchbiegung für sehr kurze Balken ($a \rightarrow 0$) nicht gegen 0 konvergiert.

In Abb. 6.3 sind beispielhaft die Nachgiebigkeiten $w(x=0)/F$ für einen $10 \times 10\text{-mm}^2$ -Stahlbalken gemäß der oben beschriebenen Modelle sowie der Bernoulli-Theorie (Abschnitt 5.1) aufgetragen. κ wurde gemäß (6.26) mit $\nu = 3/11$ zu 0,864 berechnet und in der Korrektur nach O'Donnell $h' = h$ gesetzt. Mostovoys Ansatz, den Rotationsbeitrag zur Gesamtnachgiebigkeit über eine Vergrößerung der Balkenlänge zu berücksichtigen [174], soll an dieser Stelle nur erwähnt werden. Im Folgenden wird alleinig das Modell von Timoshenko mit der Korrektur nach O'Donnell zur analytischen Berechnung der (T)DCB-Nachgiebigkeit verwendet.

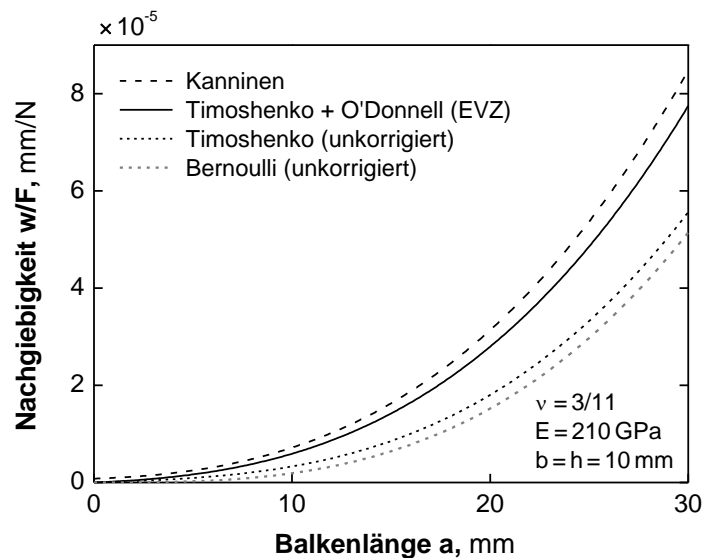


Abb. 6.3: Nachgiebigkeiten eines $10 \times 10\text{-mm}^2$ -Stahl-Kragbalkens nach den Modellen von Bernoulli, Timoshenko, O'Donnell (EVZ) [171] und Kanninen [172] (s. Text)

6.2 Methodik

6.2.1 Messprinzip

Beim klassischen DCB-Test schichtförmiger Proben werden diese jeweils zwischen zwei dicke, schubweiche Versteifungselemente gefügt und ein seitlicher Horizontalkerb eingebracht. Anschließend erfolgt senkrecht zu den Kerbflanken (Mode I) eine Belastung mit der Kraft F , wobei sich die Angriffspunkte um den Gesamtweg $u = 2w$ (vgl. Abschnitt 6.1) verschieben. Abb. 6.4 zeigt eine konventionelle DCB-Verbund-Konfiguration.

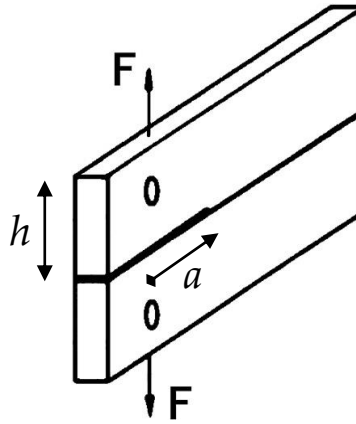


Abb. 6.4: Klassische DCB-Konfiguration

Die kritische Energiefreisetzungsrate (EFR) G_{lc} (hier vereinfacht G_{lc}) der Schicht berechnet sich nach Irwin und Kies [175] zu

$$G_{lc} = \frac{F_c^2}{2b} \frac{dC}{da}, \quad (6.1)$$

mit b als Balkenbreite und F_c als kritische Kraft bei der Rissfortschritt um Δa einsetzt. dC/da bezeichnet die Änderung der Nachgiebigkeit („compliance“)

$$C = \frac{u}{F} \quad (6.2)$$

hinsichtlich Kerb- bzw. Rissverlängerung.

6.2.2 Variation als TDCB

Der prinzipielle Verlauf der Funktion dC/da kann analytisch nach der Balkentheorie von Timoshenko [166] abgeleitet werden (Abschnitt 6.1). Danach ist unter der Annahme zweier ideal fest eingespannter Kragbalken mit konstanter Dicke h

$$\frac{dC}{da} = \frac{8}{Eb} \left(\frac{3a^2}{h^3} + \frac{1+\nu}{2\kappa} \frac{1}{h} \right). \quad (6.3)$$

Da eine reale Fixierung jedoch eine endliche Elastizität besitzt, entsteht bei Vorliegen des EVZ ein zusätzlicher Beitrag von

$$\Delta \left(\frac{dC}{da} \right) = \frac{2}{Eb} \left(\frac{50}{3\pi} (1-\nu^2) \frac{2a}{(h')^2} + (1-\nu-2\nu^2) \frac{1}{h'} \right) [171]. \quad (6.4)$$

Vereinfachend kann hierbei $h' = h$ angenommen werden. Zur Gültigkeit der Zusammenhänge für einen DCB nach Abb. 6.4 sollte die Ligamentlänge, sprich der noch rissfreie Bereich bis zum hinteren Ende, groß im Vergleich zu h sein. Ist die genannte Höhe konstant, so resultiert ein quadratisch ansteigender Verlauf der Funktion dC/da , weshalb die Kerb- bzw. Risslänge für die Auswertung genau bekannt sein muss.

Mostovoy et al. [174] machten den Vorschlag, die Balkenkontur $h(x)$ derart zu modifizieren, dass der Ausdruck

$$\frac{3a^2}{h^3} + \frac{1+\nu}{2\kappa} \frac{1}{h'}, \quad (6.5)$$

den sie „Geometriefaktor“ m nannten, gleich bleibt. Die dadurch resultierende Konstanz der Funktion dC/da soll gemäß (6.1) eine Kerblängenunabhängigkeit der krit. EFR zur Folge haben und somit die Versuchsdurchführung und -auswertung vereinfachen. Eine derart angepasste Prüfkörperform bezeichneten sie als „contoured“ DCB (CDCB), dessen Profil im Sinne einer einfacheren Fertigung auch linearisiert werden kann („tapered“ DCB). In Abb. 6.5 sind ausgehend von einem 10×10 -mm²-Quadrat die Kontur nach (6.5) sowie eine keilförmige Variante durch Linearisierung gegenübergestellt.

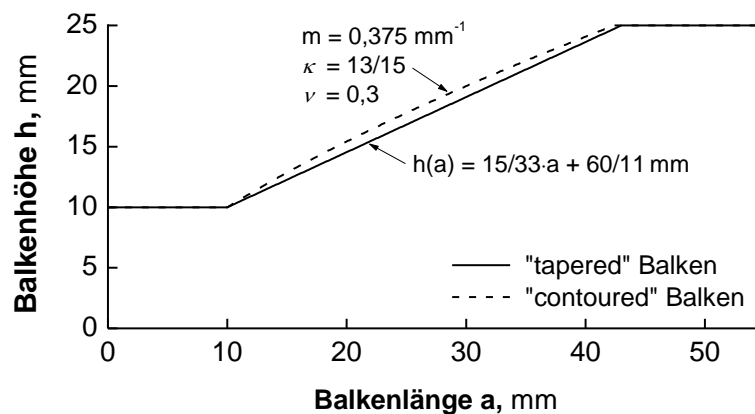


Abb. 6.5: Vergleich einer „contoured“- und „tapered“-Geometrie von DCB-Hälften

Vor- und Nachteile

Abb. 6.6 zeigt mittels (6.3) und (6.4) analytisch berechnete dC/da -Verläufe für einen klassischen DCB und ein „tapered“ Kragbalkenpaar nach Abb. 6.5. Durch die Geometrievaryation kann das steile Wachstum der Funktion verhindert und der Einfluss fehlerhaft bestimmter Riss-/Kerblängen deutlich gesenkt werden. Für Versuchsauswertungen nach (6.1) bedeutet die vorliegende Kerblängenunabhängigkeit im Bereich $a \approx 15$ mm einen großen Vorteil gegenüber konventionellen DCB-Tests. Untersuchungen mit der klassischen Geometrie an plasmagespritzten Schichten [176] [144] ergaben oft sinkende G_{Ic} -Werte mit steigender Risslänge bzw. große Streuungen, was möglicherweise auch auf die stark ansteigende dC/da -Funktion zurückzuführen ist¹⁸.

¹⁸ In den genannten Studien wurden durch wiederholtes Be- und Entlasten mehrere Messwerte an einem einzigen Prüfkörper ermittelt. Bei beginnendem Rissfortschritt erfolgte eine Rückent- und Neubelastung, wodurch auf Basis des jeweiligen Anstieges der Kraft-Verschiebungskurve die Nachgiebigkeit

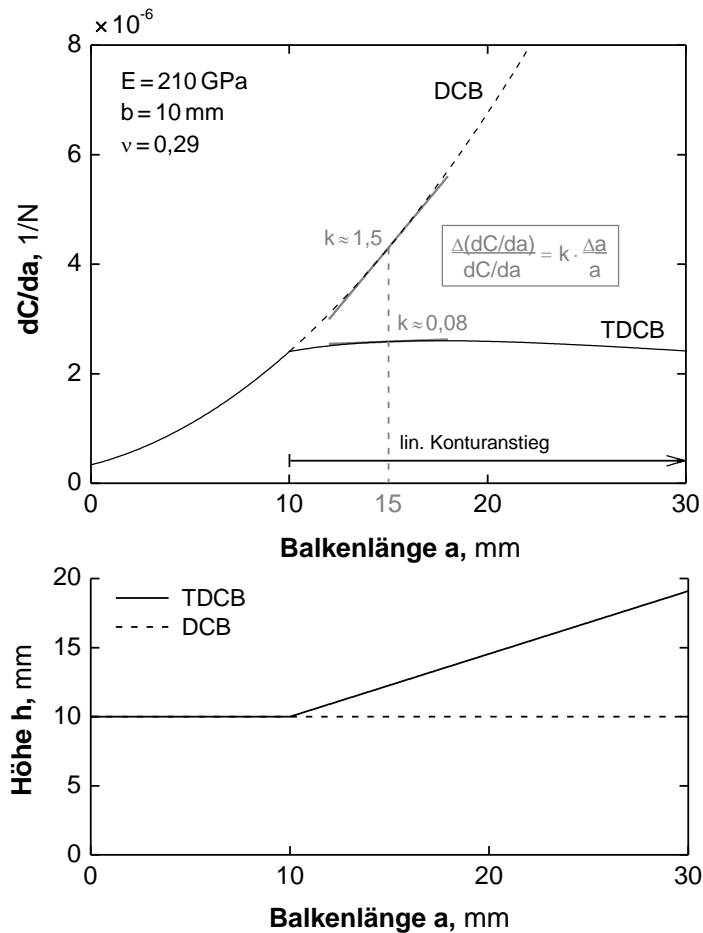


Abb. 6.6: Verlauf der Funktion dC/da bei Doppel-Kragbalken mit horizontaler (DCB) und linear ansteigender Kontur (TDCB, nach Abb. 6.5). Das untere Diagramm zeigt nur die halbe Doppelbalkenhöhe.

Die größer werdende Balkendicke von TDCB-Prüfkörpern wirkt sich jedoch – vor allem bei weggesteuerter Versuchsführung – eventuell auch ungünstig auf die Stabilität des Risswachstums aus. Wegen des geringeren Nachgiebigkeitsanstieges ist es schwieriger, einen fortschreitenden Riss durch rechtzeitige Entlastung zu stoppen, wieder erneut zu belasten und somit mehrere Messwerte der krit. EFR anhand einer Probe zu erhalten. Zudem besteht insbesondere bei monolithischen Prüfkörpern die Gefahr einer Rissablenkung in vertikaler Richtung (Abb. 6.7).

bestimmt werden kann. Über eine zuvor aufgenommenen Kalibrierfunktion (dC/da über a) ist es mit entsprechenden Unsicherheiten jeweils möglich, auf die aktuelle Risslänge zu schließen.

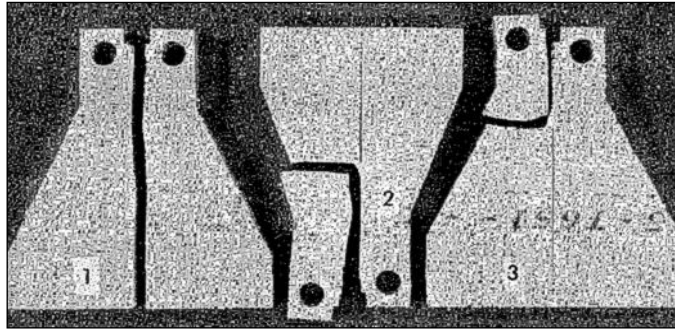


Abb. 6.7: Monolithische TDCB-Prüfkörper aus Al-Legierung, teilweise mit gebrochenen Armen [174]

Horizontale Seitenkerben („side grooves“) können jedoch Abhilfe schaffen [174]. Bei TDCB-Versuchen mit eingeklebter Schicht im Rahmen dieser Arbeit sind gelegentlich Rissablenkungen in die mit Kleber infiltrierte Randbereiche aufgetreten. Dies führte zu einer am (ungewöhnlich hohen) Kraftwert deutlich erkennbaren Rissarretierung mit der Gefahr von Grenzflächenbrüchen. Die entsprechenden Messwerte wurden verworfen. Die instabile Rissausbreitung bei weggesteuerter Belastungssteigerung bietet jedoch auch den Vorteil einer besseren Erkennbarkeit des Bruchpunktes.

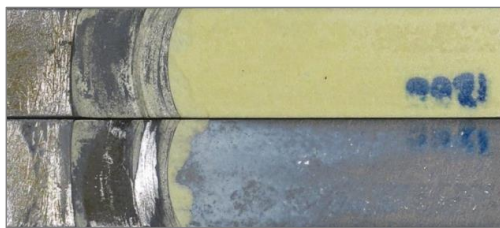


Abb. 6.8: Bruchflächen eines gebrochenen TDCB-Probekörpers mit eingeklebter APS WDS. Durch Rissablenkung in den mit Kleber infiltrierte Grenzbereich kam es zur Rissarretierung sowie - infolge der Überlastung der Kleberschicht - zur Mikrorissbildung (unten).

6.2.3 Prüfkörpergeometrie

Als Prüfkörperform für die experimentellen Versuche dieser Arbeit wurde der Vorschlag von Li et al. [177] ausgewählt. Die Autoren nutzten diese zur Bestimmung der krit. EFR plasmagespritzter Al_2O_3 -Schichten. Im Sinne einer einheitlichen Schichtgröße von $10 \times 50 \text{ mm}^2$ (vgl. Abschnitt 7.1.2 und 5.2) wurde deren Breite jedoch von 12,5 auf 10 mm verringert. Abb. 6.9 zeigt die bemaßte Zeichnung einer Prüfkörperhälfte.

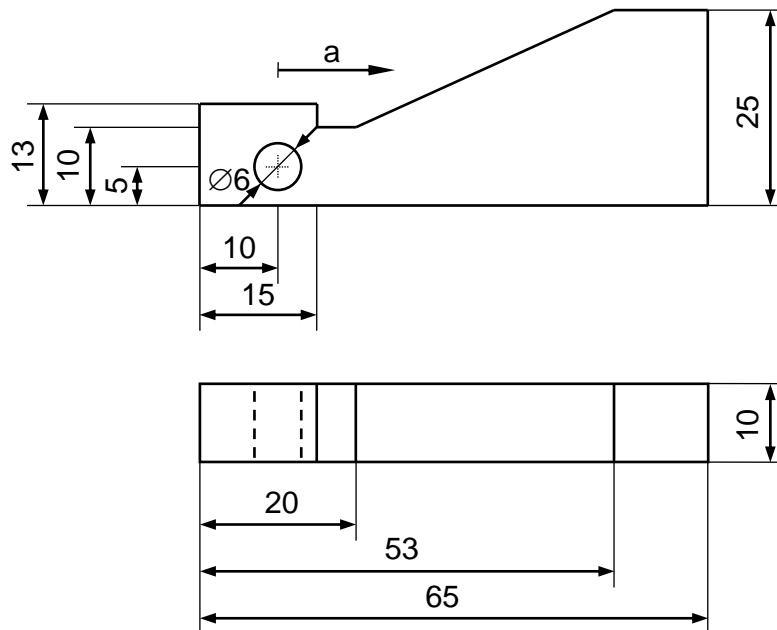


Abb. 6.9: TDCB-Prüfkörperhälfte

6.2.4 Bestimmung der Nachgiebigkeit

Kompakt-TDCB-Geometrie

Für eine korrekte Auswertung nach (6.1) ist es nötig, die jeweilige Nachgiebigkeitsänderung dC/da genau zu kennen. Zunächst wurde diesbezüglich ein (einteiliger) „Kompakt-TDCB“ aus Baustahl untersucht, welcher ebenso als zweiteiliger TDCB mit eingefügter Stahlschicht der Dicke 0,34 mm betrachtet werden kann (Abb. 6.10).

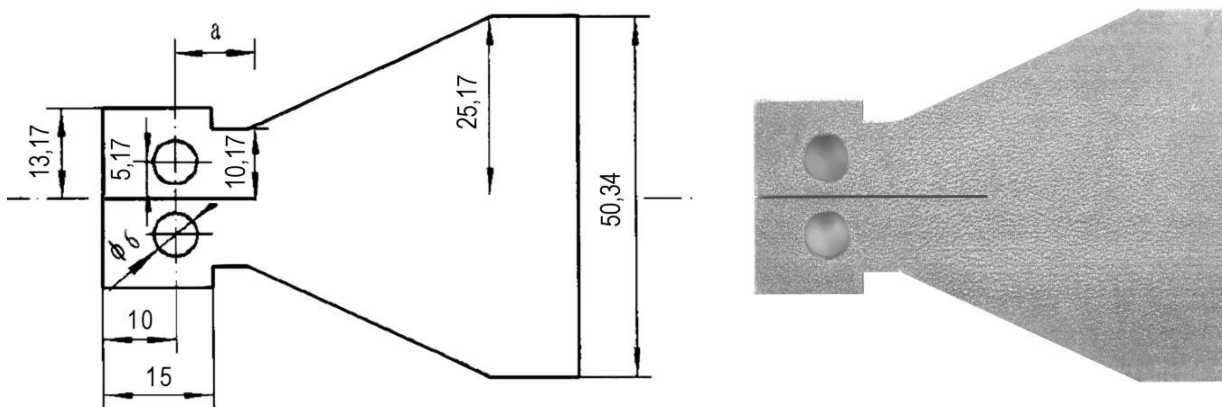


Abb. 6.10: Kompakt-TDCB (links: Zeichnung mit $a = 10$ mm, rechts: Foto mit $a = 22$ mm)

Die Ermittlung des Funktionsverlaufes über a geschah auf drei Wegen. Mithilfe eines in MSC.Mentat erstellten FE-Modells konnte dC/da numerisch berechnet werden (Anhang F). Zur experimentellen Nachgiebigkeitsbestimmung (Anhang G) wurden vier Kompakt-TDCB aus Baustahl (Wst.-Nr. 1.0037) hergestellt und Kerben der Längen $a = 10, 16, 22$ und 28 mm mittels Drahterosion eingebracht. Aus dem Verlauf der Entlastungskurven ergab sich ein als konstant angenommener Wert für dC/da im

Bereich $10 \text{ mm} \leq a \leq 28 \text{ mm}$. Abb. 6.11 stellt die Ergebnisse der numerischen und experimentellen dC/da -Ermittlung grafisch dar. Zusätzlich ist der entsprechende *analytische* Zusammenhang aus Abb. 6.6 aufgetragen.

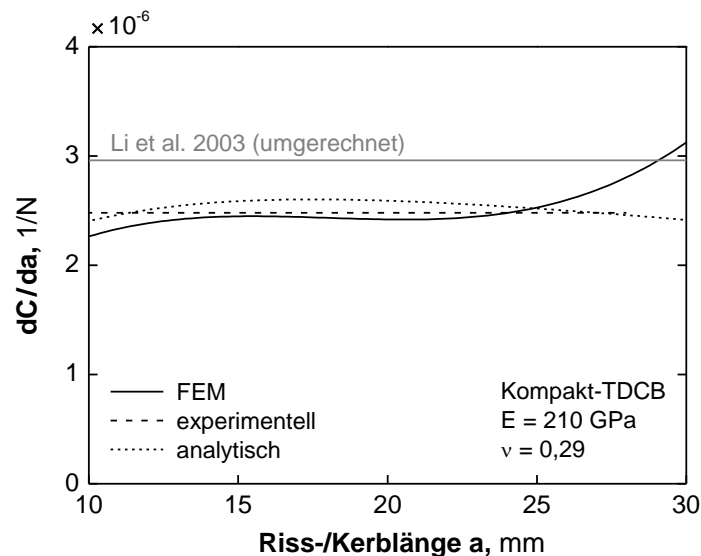


Abb. 6.11: Ergebnisse für dC/da des Stahl-Kompakt-TDCB

Die Ergebnisse liegen unter dem von Li et al. [177] anhand zweier geklebter TDCB-Hälften mit $b = 12,5 \text{ mm}$ gemessenen und hier für die Breite von 10 mm angepassten Wert. Diese Diskrepanz kann mit dem durch die FEM-Kurve angezeigten für $a \geq 24 \text{ mm}$ ansteigenden dC/da -Verlauf begründet werden. Die Autoren der genannten Publikation mitteln über einen sehr großen Kerblängenbereich von $10 \text{ mm} < a < 35 \text{ mm}$. Bei einer Neuauswertung ihrer Daten bis lediglich $a = 30 \text{ mm}$ ergibt sich für $b = 10 \text{ mm}$ ein Anstieg von $2,544 \cdot 10^{-6} 1/N$, welcher gut mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit übereinstimmt. Die FE-Berechnung erfasst somit den ab etwa $a = 24 \text{ mm}$ einsetzenden Randeffekt. Ab dieser Marke muss mit einer merklichen Abweichung vom konstanten dC/da -Verlauf gerechnet werden. Die analytische Lösung kann dieses Phänomen nicht erfassen, da von einer festen Einspannung der Enden ausgegangen wird (Abb. 6.12).

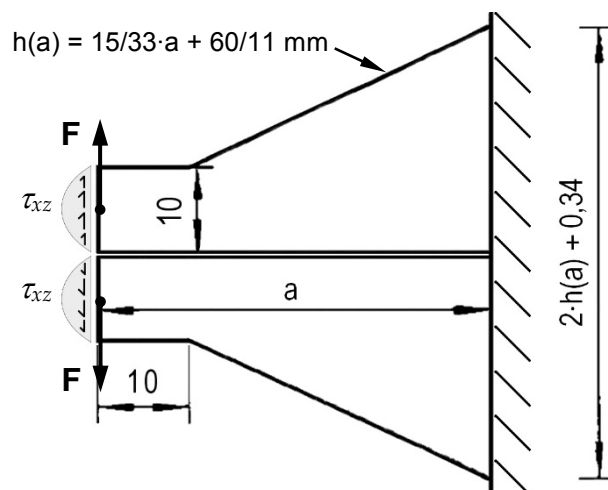


Abb. 6.12: Doppel-Kragbalken-Geometrie bei analytischer dC/da -Berechnung

TDCB mit eingeklebter Schicht

Bezugnehmend auf Ostojic und McPherson [176], gehen Li et al. [177] von einer Schichtdickenunabhängigkeit der Nachgiebigkeit bzw. dC/da aus. Dies sollte anhand von FE-Simulationen evaluiert werden. Statt der 0,34-mm-Stahlschicht wurden nun Schichten mit praktisch relevanten Dicken und den als konstant angenommenen elastischen Eigenschaften plasmagespritzter WDS eingefügt. Zudem erfolgte eine Berechnung mit dem später für die Validierung verwendeten Epoxidharz RTM6 (Abschnitt 6.5). Eine Übersicht zeigt Tab. 6.1.

Tab. 6.1: Materialdaten der Schichten in der FE-Simulation

Schichtbezeichnung	E-Modul ¹⁹ , GPa	Poissonzahl	Schichtdicke, mm	Kleberdicke, mm
WDS15 („Spritzzustand“)	15	0,1	0,6 / 1,4	0,1
WDS40 („ausgelagert“)	40	0,2	0,6 / 1,4	0,1
RTM6	3,3	0,38	1,8	0,05

Zwischen dem Schichtmaterial und den Versteifungselementen aus Baustahl ($E = 210$ GPa, $\nu = 0,29$) wurden zudem Kleberfilme ($E = 1,94$ GPa, $\nu = 0,42$) mitmodelliert. Abb. 6.13 stellt für die eingefügten 0,6-mm-WDS sowie RTM6 den jeweiligen Bereich um die Kerbspitze grafisch dar.

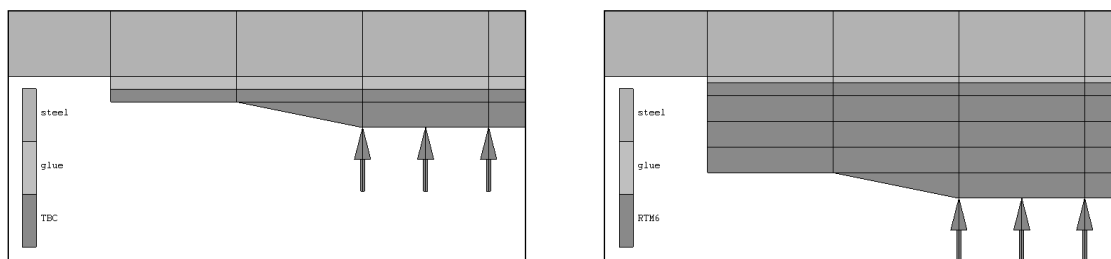


Abb. 6.13: FE-Netz an den Kerbspitzen (0,6-mm-WDS, RTM6). Die Pfeile markieren die Randbedingung einer Null-Verschiebung in vertikaler Richtung.

Die horizontale Elementlänge beträgt 1 mm.

Die Berechnungen zeigen eine deutliche Abhängigkeit des dC/da -Verlaufes von der (isotropen) Schichtsteifigkeit und im geringeren Maße auch von der Schichtdicke. In Abb. 6.14 und Abb. 6.15 sind einige Resultate aufgetragen.

¹⁹ Entspricht dem jeweils angenommenen vertikalen E-Modul (vgl. Abschnitt 8.3.3).

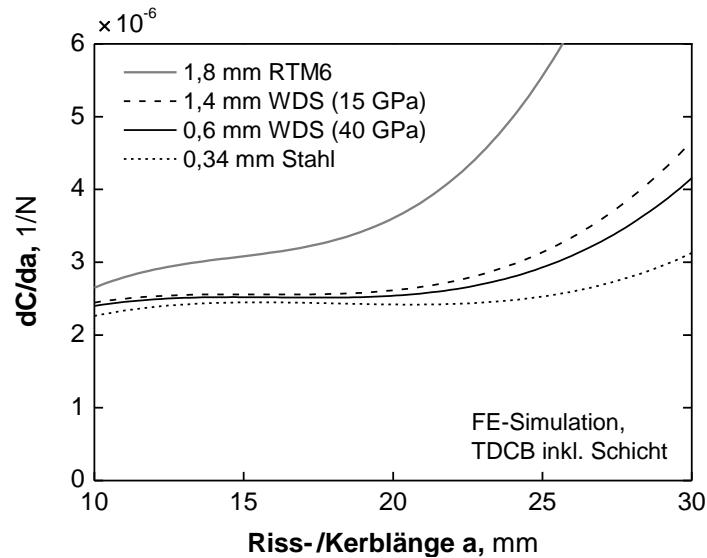


Abb. 6.14: Simulationsergebnisse der TDCB-Geometrie (Stahl) mit eingeklebter Schicht

Fazit zur TDCB-Nachgiebigkeit

Aus den Nachgiebigkeitsuntersuchungen ergaben sich folgende Schlüsse, die auch Auswirkungen auf die Versuchsdurchführung hatten:

- (1) dC/da ist für die gewählte TDCB-Geometrie nur innerhalb des Kerblängenbereiches $10 \text{ mm} < a < 20 \text{ mm}$ konstant. Für größere Werte steigt die Funktion an.
- (2) Der Einfluss der Schichtdicke ist vorhanden. Geringere Schichtsteifigkeiten bewirken höhere dC/da -Werte.

Aufgrund der Erkenntnisse wurden die TDCB-Messungen nicht gänzlich ohne Bestimmung der (Anfangs-)Kerblänge a_0 durchgeführt. Befand sich diese jedoch im Bereich zwischen 10 und ca. 20 mm, konnte nach (6.1) von einer nur marginalen Beeinflussung des G_{Ic} -Ergebnisses ausgegangen werden.

Zur Vereinfachung wurde schließlich für den Bereich $10 \text{ mm} \leq a \leq 30 \text{ mm}$ eine universelle Funktion für alle Steifigkeiten und Dicken verwendet:

$$\left. \frac{dC}{da} \right|_{10 \text{ mm} \leq a \leq 30 \text{ mm}} = -4,98 \cdot 10^{-8} \frac{1}{N} + 4,96 \cdot 10^{-7} \frac{a}{N \text{ mm}} - 3,16 \cdot 10^{-8} \frac{a^2}{N \text{ mm}^2} + 6,66 \cdot 10^{-10} \frac{a^3}{N \text{ mm}^3}. \quad (6.6)$$

Diese entspricht dem mittleren Verlauf der numerisch berechneten dC/da -Kurven von 0,6-mm-dicken Proben mit für WDS typischen (vertikalen) E-Modul-Werten von 15 und 40 GPa²⁰ (Abb. 6.15). Sie wurde durch eine Polynomial-Anpassung (3. Ordnung) der FE-Ergebnisse im Bereich $8 \text{ mm} \leq a \leq 32 \text{ mm}$ gewonnen.

²⁰ vgl. Abschnitt 8.3.3

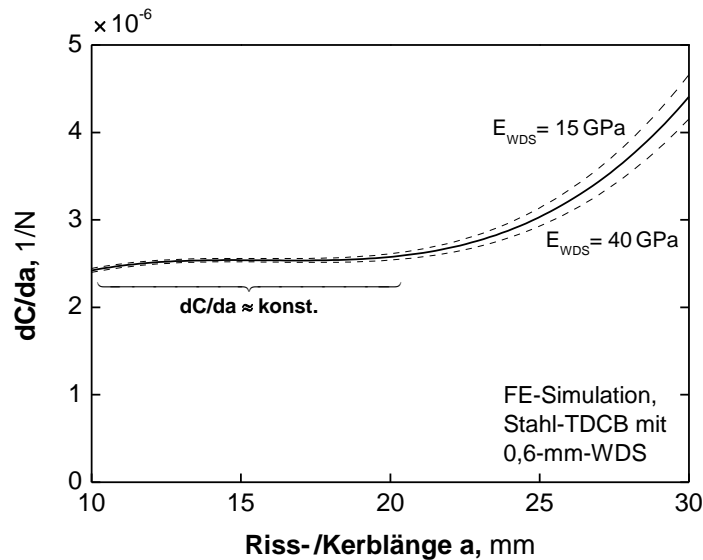


Abb. 6.15: Für die Versuchsauswertung verwendete dC/da -Funktion

Bei einer von $b = 10$ mm abweichenden Prüfkörperbreite (real meist $9,85 \text{ mm} < b < 9,95 \text{ mm}$) und/oder einem geringfügig variierenden E-Modul-Wert der metallischen Versteifungselemente E_s konnte .

(6.6) wegen des Vorfaktors $1/Eb$ in (6.3) und (6.4) über

$$\frac{dC}{da} = \frac{10 \text{ mm}}{b} \cdot \frac{210 \text{ GPa}}{E_s} \cdot \left(\frac{dC}{da} \right)_{10 \text{ mm}, 210 \text{ GPa}} \quad (6.7)$$

in einfacher Weise angepasst werden.

6.3 Präparation

Zum Erzielen gültiger Prüfungen ist eine sorgfältige Präparation sehr wichtig. Bei Fehlern bzw. Unachtsamkeiten kann es zu Grenzflächenversagen oder Dissipationsprozessen innerhalb der zähelastischen Kleberschicht kommen, wodurch entweder ein vorzeitiges, verspätetes oder überhaupt kein Versagen bis zur maximalen Prüfkraft von 2000 N (entspreche $>500 \text{ J/m}^2$) eintritt (s. Anhang H).

6.3.1 Arbeitsschritte

Die angeschliffenen, gereinigten und beschrifteten Probenstreifen wurden zunächst mit dem 2-Komponenten-Konstruktionsklebstoff Scotch-Weld™ 460 (Hersteller: 3M™) auf eine zuvor aufgeraute Prüfkörperhälfte²¹ geklebt und der Verbund für 2 h bei 65°C im Trockenschrank ausgehärtet. Anschließend erfolgte die „Hochzeit“ mit der zweiten Prüfkörperhälfte. Ein 130-µm-Diamant-Draht diente zum Einbringen eines Anfangs-

²¹ Aufgrund einer einfacheren Präparation fand hier neben Baustahl auch der austenitische Werkstoff 1.4305 Verwendung. Die niedrigere Steifigkeit ($E \approx 200 \text{ GPa}$) schlug sich gemäß (6.7) in einer 5-prozentigen Erhöhung der Funktion dC/da nieder.

kerbes (Abb. 6.16 links), wobei i. d. R. eine leicht gewölbte Kerbfront entstand (Abb. 6.16 rechts). Weitere Einzelheiten zur Präparation sind im Anhang H erläutert.

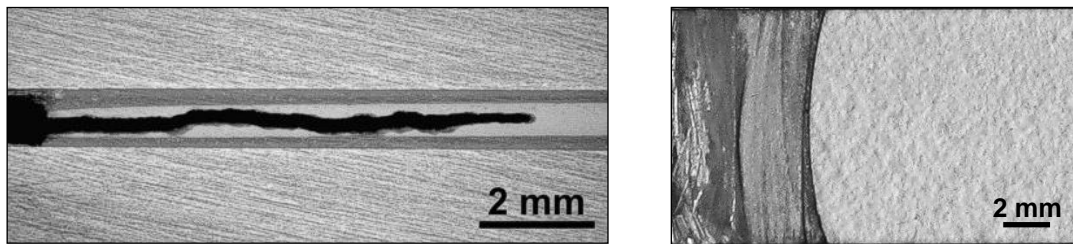


Abb. 6.16: Typischer Kerb (links, Detail aus Abb. 6.17) und Kerbfront im Bruchbild (rechts)

Die gesägten Kerblängen betrugen $a_0 = 10\text{--}26\text{ mm}$. Abb. 6.17 zeigt einen präparierten TDCB-Prüfkörper mit einer ca. 0,6 mm dicken WDS aus APS-YSZ. Die Kerblänge von ca. 18 mm wird durch den in das Bild eingefügten Maßstab verdeutlicht.

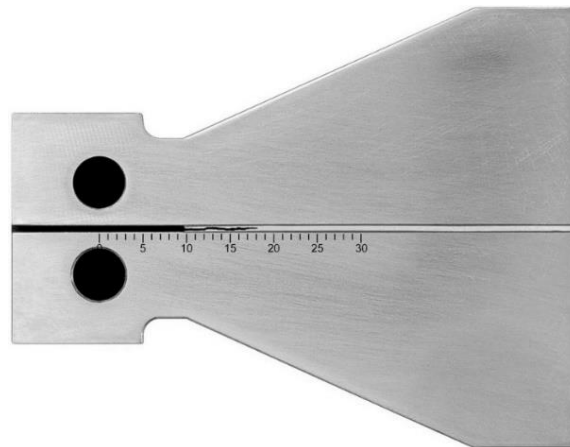


Abb. 6.17: Präparierter TDCB-Prüfkörper mit Kerblängenmaßstab ($a_0 \approx 18\text{ mm}$)

6.3.2 Kleberinfiltration und Mindestprobendicke

Die einseitige Infiltrationstiefe des flüssigen Klebstoffs in die WDS kann bei den in dieser Arbeit getesteten plasmagespritzten Schichtproben bis zu $250\text{ }\mu\text{m}$ betragen (Abb. 6.18, Infiltration mit UHU plus endfest 300). Bei dünnen Proben mit Schichtdicken unter $500\text{ }\mu\text{m}$ führt dies bei der Präparation u. U. dazu, dass die Kleberfronten beider Seiten perkolieren, wodurch der Horizontalrisswiderstand deutlich erhöht wird. Dies wurde im Laufe der experimentellen Untersuchungen einige Male an dünnen Proben (Dicke: $400\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$) beobachtet und die entsprechenden Messungen für ungültig erklärt. Die TDCB-Methode mit beidseitiger Klebung ist daher für Standard-APS-WDS erst ab einer Mindestprobendicke von ca. $0,5\text{ mm}$ zu empfehlen.

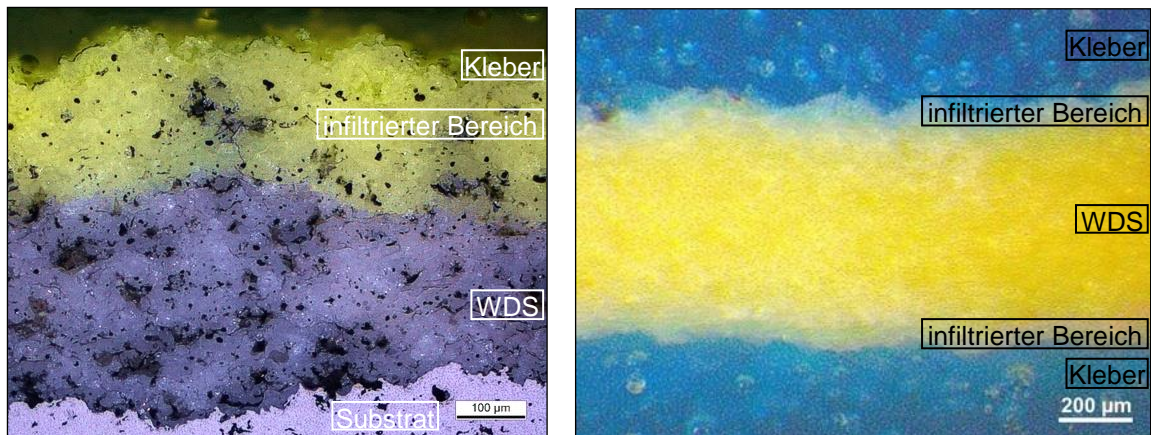


Abb. 6.18: Einseitige Infiltration eines (fluoreszierenden) Klebers (Quelle: IfW TU Darmstadt) und doppelseitige Infiltration einer blau-eingefärbten Variante in APS-WDS. Es wurde jeweils UHU plus endfest 300 als Basis verwendet.

Das (beidseitige) Eindringen des Klebers während der Topfzeit birgt auch Vorteile für die Prüfung von APS-WDS. Zum einen wird die Anbindung zur keramischen Schicht verbessert, zum anderen entsteht ein schmaler „Kanal“ aus nicht infiltriertem Materialvolumen in dem sich der Riss bevorzugt ausbreitet. Er verläuft somit entlang einer mittleren Ebene und lenkt seltener zur Grenzfläche ab, wodurch die Anzahl an Fehlmessungen möglicherweise geringer ausfällt.

6.4 Aufbau und Durchführung

Die Messungen wurden größtenteils in einer Einspindel-Universalprüfmaschine Zwick 148650 (max. Prüfkraft 250 kN) durchgeführt. Die gesamte für die TDCB-Versuche verwendete Prüftechnik ist im Anhang E aufgeführt. Eine Aufhängung mit Kardan- und Kugelgelenken gewährleistete einen homogenen, momentfreien senkrechten Kraftangriff an den Prüfkörperbohrungen (Abb. 6.19).

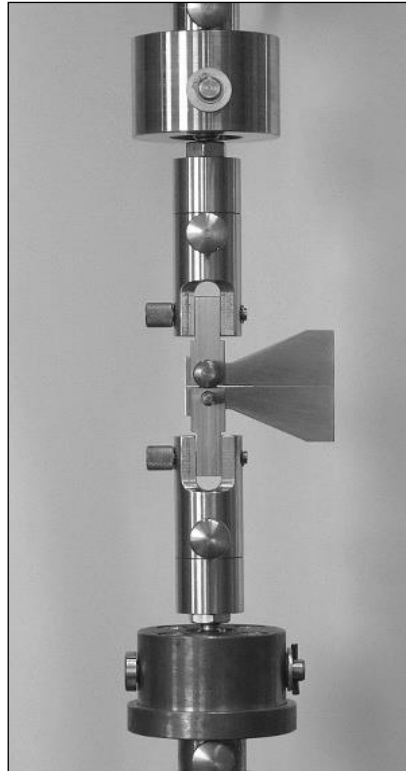


Abb. 6.19: Aufbau des TDCB-Versuchs

Nach dem Einbau in die Maschine wurde eine Vorkraft von 80 N angefahren und die waagerechte Ausrichtung des Prüfkörpers in der Art korrigiert, dass eine minimale Kraft vom Messprogramm angezeigt wird. Hierdurch kann eine horizontale Lage der Klebeflächen bzw. eine horizontale Symmetrie gewährleistet werden. Die Belastung geschah weggesteuert mit einer resultierten Geschwindigkeit von etwa 7,5 N/s bis zum hör- und sichtbaren Restbruch. Ein Anschwingen zur Erzeugung eines Anrisses wie es beim Compact-Tension-Test (CT-Test) von Metallen üblich ist, wurde im Hinblick intrinsischer Risslängen bis 200 μm [178] [179] für nicht notwendig erachtet.

Zur genauen Auswertung mit dC/da folgte anschließend eine nachträgliche Bestimmung der bei der Präparation erzeugten Kerblänge a_0 . Hierdurch kann ferner überprüft werden, ob die obige Funktion korrekt berechnet wurde. In diesem Fall sollten sich für ein und dasselbe Material a_0 -unabhängig gleiche Risswiderstandswerte ergeben. Eine optische Untersuchung der Bruchfläche diente dazu festzustellen, ob der Riss zumindest die ersten $\sim 5\text{ mm}$ seines Weges „kohäsiv“, d. h. vollständig im Schichtmaterial, verlaufen ist.

6.5 Validierung mit RTM6

Das spröde 1-Komponenten-Harzsystem HexFlow® RTM6²² des Herstellers Hexcel bietet Vorteile für die Verfahrensvalidierung. So ist sein gut bekannter Risswiderstand G_{Ic} ähnlich dem freistehend ausgelagerter APS-YSZ-WDS. Darüber hinaus kann – vergleichsweise einfach – ein ausreichend scharfer Kerb mit einer (fabrikneuen) Rasierklinge eingearbeitet werden.

6.5.1 Externe Probenherstellung und Referenzmessung

Am Lehrstuhl „Polymere Werkstoffe“ der Universität Bayreuth wurden drei RTM6-Platten á 150x100x3 mm³ hergestellt²³ und aus einer Platte sechs CT-Prüfkörper herausgearbeitet (Abb. 6.20, $W = 33$ mm). Die Bestimmung des K_{Ic} -Wertes erfolgte mittels Compact-Tension-Test nach ISO 13586²⁴ wobei vier gültige Messungen erzielt werden konnten. Der E-Modul wurde gemäß der Theorie von Saxena und Hudak [180] aus den Messungen abgeleitet.

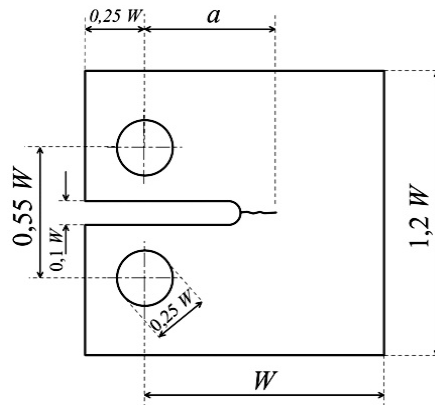


Abb. 6.20: Ebene Skizze eines CT-Prüfkörpers nach ASTM E 399
(W...Ligament-Länge)

Über den Zusammenhang $G_{Ic} = K_{Ic}^2(1-\nu^2)/E$ (EVZ) konnte daraus die kritische EFR berechnet werden. Ferner ist aus Fischer et al. [181] ein weiterer, am gleichen Lehrstuhl mit identischen Aushärtebedingungen gemessener, Referenzwert bekannt (Tab. 6.2). Im Datenblatt des Herstellers Hexcel werden ein E-Modul von 2,89 GPa (Zug) bzw. 3,3 GPa (Biegung) sowie ein G_{Ic} (nach ASTM E399) von 168 J/m² angegeben.

²² Das Epoxidharz ist der Luftfahrtindustriestandard für die Herstellung karbonfaserverstärkter Kunststoff-Bauteile mittels Harz-Injektionsverfahren („Resin Transfer Moulding“, RTM).

²³ Das unvernetzte Harz wurde dabei auf 120°C erwärmt, im Mischer homogenisiert und in eine vorgeheizte Aluminium-Gießform gefüllt. Anschließend erfolgte das Ausgasen bei gleicher Temperatur für 45–60 min im Vakuum-Ofen. Das eigentliche Aushärten geschah im Heißluftofen nach folgendem Temperaturregime: Aufheizen mit 2 K/min von RT bis 180°C, Halten für 2 h und Abkühlen zurück auf RT mit 2 K/min.

²⁴ Die Prüfgeschwindigkeit war 10 mm/min bei einer Testtemperatur von 21°C und 48 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Tab. 6.2: Referenzwerte

Referenz	E , GPa	K_{Ic} , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$	ν	G_{Ic} , J/m^2
Messprotokoll (Univ. Bayreuth)	$3,29 \pm 0,21$	$0,59 \pm 0,05$	0,38	$90,5 \pm 21,1$
Fischer et al. [181]	$3,08 \pm 0,25$	$0,64 \pm 0,04$	0,38	$113,9 \pm 23,5$

6.5.2 Präparation und Durchführung

Aus den beiden verbliebenen Platten wurden $45 \times 10 \times 1,8 \text{ mm}^3$ große Proben herausgearbeitet und nach der in Abschnitt 6.3.1 beschriebenen Prozedur zwischen zwei TDCB-Prüfkörperhälften geklebt. Das Einbringen der Kerben erfolgte in zwei Schritten: a) dem Grobkerben mit einer Laubsäge und b) dem Feinkerben mit scharfen Rasierklingen. Vor allem bei Letzterem musste der TDCB-Prüfkörper gemäß Abb. 6.21 an seiner breitesten Stelle in einen Schraubstock eingespannt werden, sodass Polymerschicht und Kerbspitze unter vertikalen Druck gerieten. Anschließend wurde eine frische Rasierklinge unter leichtem Druck im Kerbgrund mehrfach hin und her bewegt und diese nach dem Abstumpfen (Papierkantentest) durch eine neue ersetzt. Es erfolgte eine regelmäßige Überprüfung des Fortschrittes, sodass sich schließlich ein ausreichend geringer Kerbspitzenradius einstellte (Abb. 6.22). Es wird angenommen, dass beim Ausspannen der Probe aus dem Schraubstock kleine Risse an der Kerbspitze entstehen bzw. wachsen. Eine Kerbpräparation in anderer Weise führte nicht zum erwünschten scharfen Anriss, was sich in deutlich höheren und daher nicht berücksichtigten Bruchkräften äußerte.

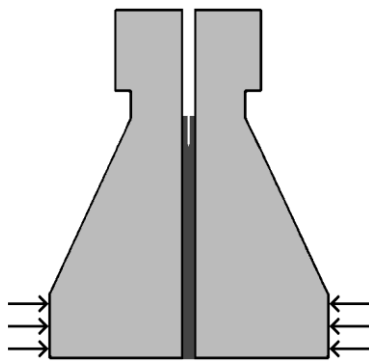


Abb. 6.21: Skizze zum Einspannen der Probe bei Feinkerbung mit der Rasierklinge

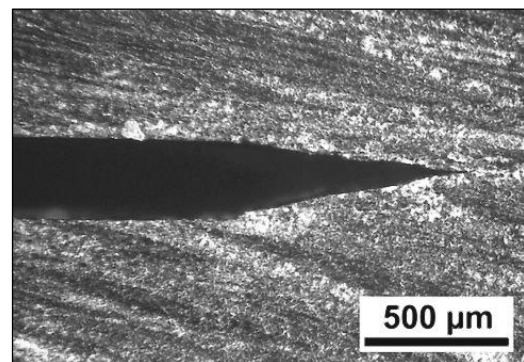


Abb. 6.22: Präparierte Kerbspitze in einer RTM6-Probe

Die Funktion dC/da ist aus der entsprechenden FE-Simulation in Abschnitt 6.2.2 bekannt (Abb. 6.14). Die Messungen erfolgten in den beiden im Anhang E genannten Universalprüfmaschinen bei Traversengeschwindigkeiten von etwa $0,15 \text{ mm/min}$. Der Bruch geschah i. d. R. abrupt (instabile Rissausbreitung), d. h. ohne vorher feststellbare Steifigkeitsreduktion (Abb. 6.23). Lediglich bei einer Probe konnte eine Rissstabilisierung beobachtet werden (Abb. 6.24). Die Bruchflächen waren sehr glatt (Abb. 6.25), was einen Sprödbbruch belegt.

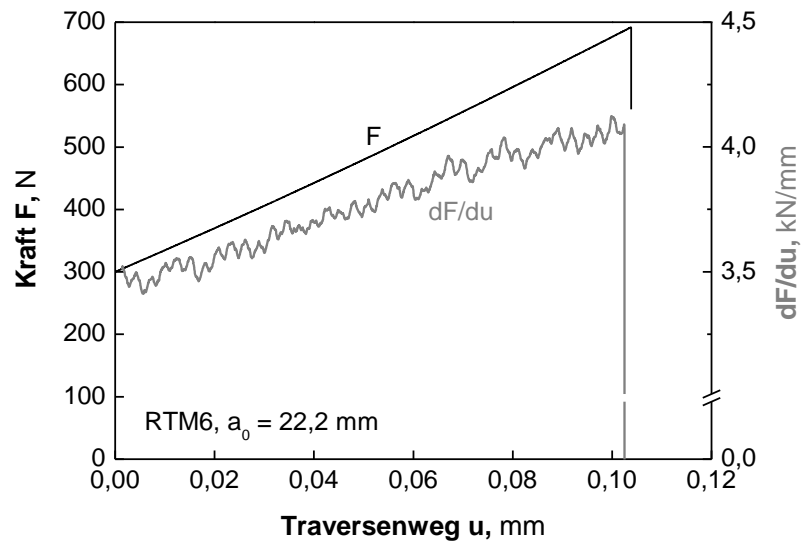


Abb. 6.23: Kraft-Traversenweg-Messkurve einer RTM6-Probe und numerische Ableitung. Die Diskussion der Kurvenform der Ableitung erfolgt in Abschnitt 6.6.1.

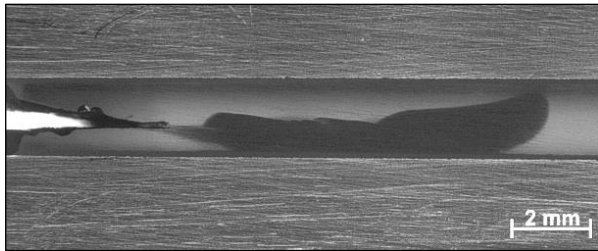


Abb. 6.24: Stabilisierter Riss in einer RTM6-Probe

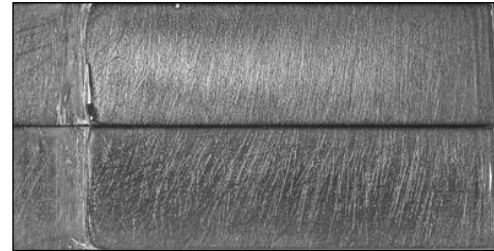


Abb. 6.25: Bruchflächen (Draufsicht) einer RTM6-Probe ($a_0 = 22,2$ mm). Die aufgeraute Stahloberfläche ist durch das Harz hindurch gut erkennbar.

6.5.3 Ergebnisse

Wie aus Abb. 6.26 ersichtlich, liegen die an RTM6 gemessenen G_{Ic} -Werte im Bereich der beiden Referenzen in Tab. 6.2 ($90,5 \text{ J/m}^2$ und $113,9 \text{ J/m}^2$). Des Weiteren konnte hinsichtlich des Risswiderstandes ein Unterschied zwischen den beiden gelieferten Platten festgestellt werden, was zwar auf (ungewollt) variierende Herstellungsbedingungen²³ hindeutet, die Sensitivität der TDCB-Methode jedoch belegt.

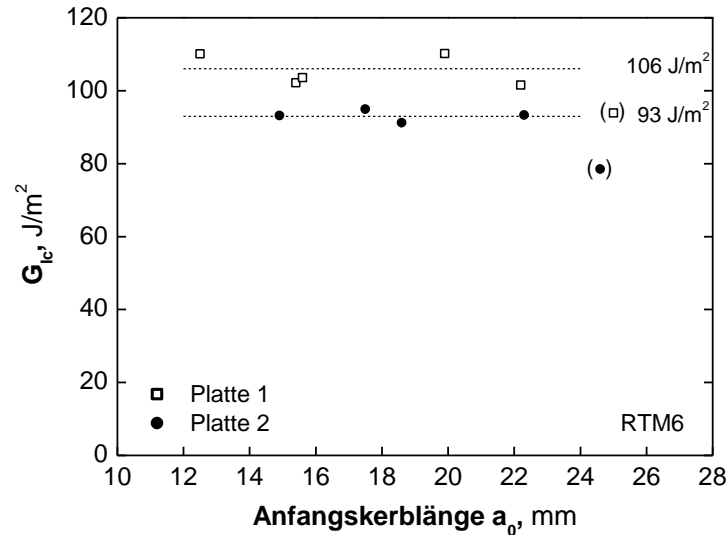


Abb. 6.26: An den beiden RTM6-Platten ermittelte Werte der krit. EFR

6.6 Besonderheiten plasmagespritzter Schichten

6.6.1 Definition des Bruchpunktes und initialer Risswiderstand

Die Versuchsauswertung erwies sich bei plasmagespritzten Keramikschichten als schwieriger, da der Riss bereits vor dem Restbruch mehrfach voranschreitet. Letzteres ist erkennbar an einer Abnahme des Anstieges der Kraft-Weg-Messkurve. Aufgrund dieser stabilen Rissausbreitung, welche ihre Ursache in Verstärkungsmechanismen wie Ablenkung und Verzweigung hat, kann die Maximalkraft im Sinne einer konservativen Herangehensweise nicht als Bruchpunkt verwendet werden.

Um Durchführung und Auswertung des Versuches weiterhin einfach zu halten, wurde ein praktischer Ansatz über die Registrierung von Kraft und Traversenweg gewählt. Auf einen ebenfalls möglichen, aber recht aufwändigen Einsatz eines optischen Systems zur Rissfortschrittmessung konnte somit weitgehend verzichtet werden.

Die jeweilige numerische Ableitung der Messkurven (lokale lineare Regression der Kraftwerte im Intervall ± 4 N) besitzt erkennbar drei Bereiche: steigend, stagnierend und fallend (Abb. 6.27). Zu Beginn ist jedoch zunächst ein Ansteigen der Kraftableitung zu erkennen. Dies ist vor allem auf die Hertz'sche Pressung in den kugelgelagerten Gelenken zurückzuführen. Für das Eindringen (Eindringtiefe \tilde{u}) einer Kugel in eine Ebene gilt beispielsweise

$$F \propto \tilde{u}^{3/2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dF}{d\tilde{u}} \propto \tilde{u}^{1/2} \quad [182], \quad (6.8) \quad (6.9)$$

wodurch die Kraftableitung $dF/d\tilde{u}$ – wie auch in den TDCB-Versuchen beobachtet – dem Verlauf einer (Quadrat-)Wurzelfunktion folgt. Die erkennbare Stagnation in der Messkurve (Plateaubildung) kann mit der Anrissbildung an der „Spitze“ der runden Kerbfront (Ort des geringsten Querschnitts) sowie der anschließenden „Homogeni-

sierung“ der Rissbreite über den gesamten Querschnitt von 10 mm begründet werden (Abb. 6.16). Eventuell spielen auch plastische Deformationen eine Rolle, ebenso wie Abweichungen von einer waagerechten Ausrichtung von Schicht und TDCB-Versteifungselementen in der Prüfmaschine. Der Beginn des fallenden Kurvenbereiches markiert schließlich den Bruchpunkt.

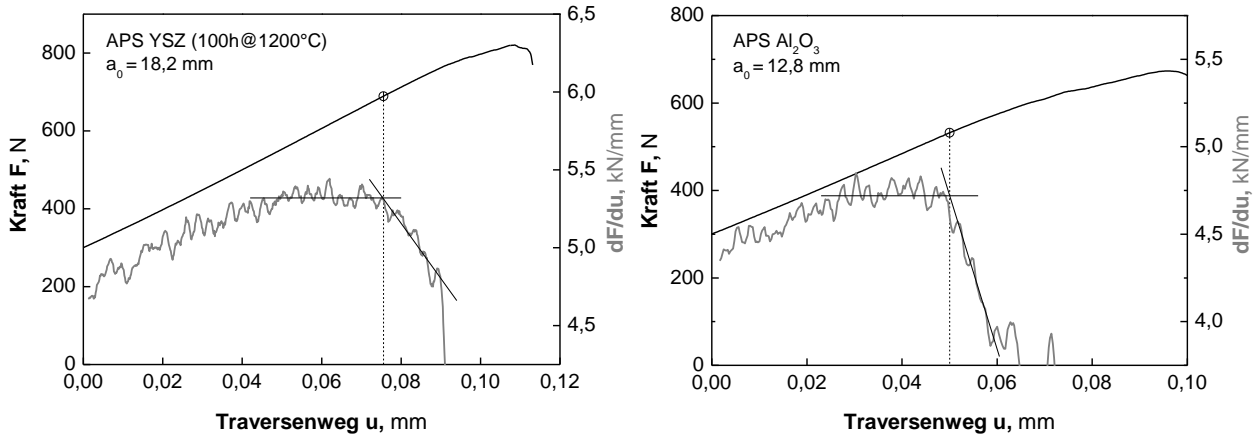


Abb. 6.27: Kraft-Traversenweg-Kurven einer plasmagespritzten YSZ-Probe (links, freistehend ausgelagert: 100h@1200°C) sowie einer Al₂O₃-Probe (rechts); jeweils mit festgelegtem Bruchpunkt (o)

Zur Überprüfung dieser Festlegung bzw. des generellen Risswachstumsverhaltens im Bereich des fallenden Messkurvenanstieges wurde bei einigen Proben während des Messvorgangs die Region hinter die Kerbspitze gefilmt und die Bildfolge aufgezeichnet. Zur Vergrößerung diente das 'Long Distance'-Mikroskop „SZM 100“ der Firma Questar. Mittels der Bildkorrelationssoftware VEDDAC 6.1.0.2 der Chemnitzer Werkstoffmechanik GmbH konnten die Dehnungen um die Risspitze auf Basis der (Sub)Pixel-Verschiebungen analysiert werden. Es war jeweils ein stabiles Risswachstum im relevanten Bereich festzustellen. Ein Beispiel zeigt Abb. 6.28. Die frei für 200 h bei 1000°C ausgelagerte APS-YSZ-Probe besaß eine Anfangskerblänge von $a_0 = 13,3$ mm. Die weißen Umrandungen markieren einen Teil des von der Software erkannten Dehnungsfeldes. Auf den Grenzlinien besitzen die vertikalen Dehnungen einen Wert von 0,62 %. Sie wurden für eine bessere Erkennbarkeit des Rissverlaufes in die Einzelbilder eingefügt, haben jedoch sonst keine weitere Relevanz. Zusätzlich ist die vom Autor über eine Sichtanalyse der Bildsequenzen ausgemachte Risspitze durch ein '►'-Symbol markiert. Die Aufnahmezeitpunkte der fünf Bilder sind im dargestellten Kraft-Weg-Diagramm gekennzeichnet. Sichtbares Risswachstum über die intrinsisch im Material vorhandene Risslänge von ca. 200 µm [41] [178] [179] hinaus kann erst nach dem Abfallen der Ableitungskurve beobachtet werden kann. Dieser Befund bestätigt somit die getroffene Wahl des Bruchpunktes.

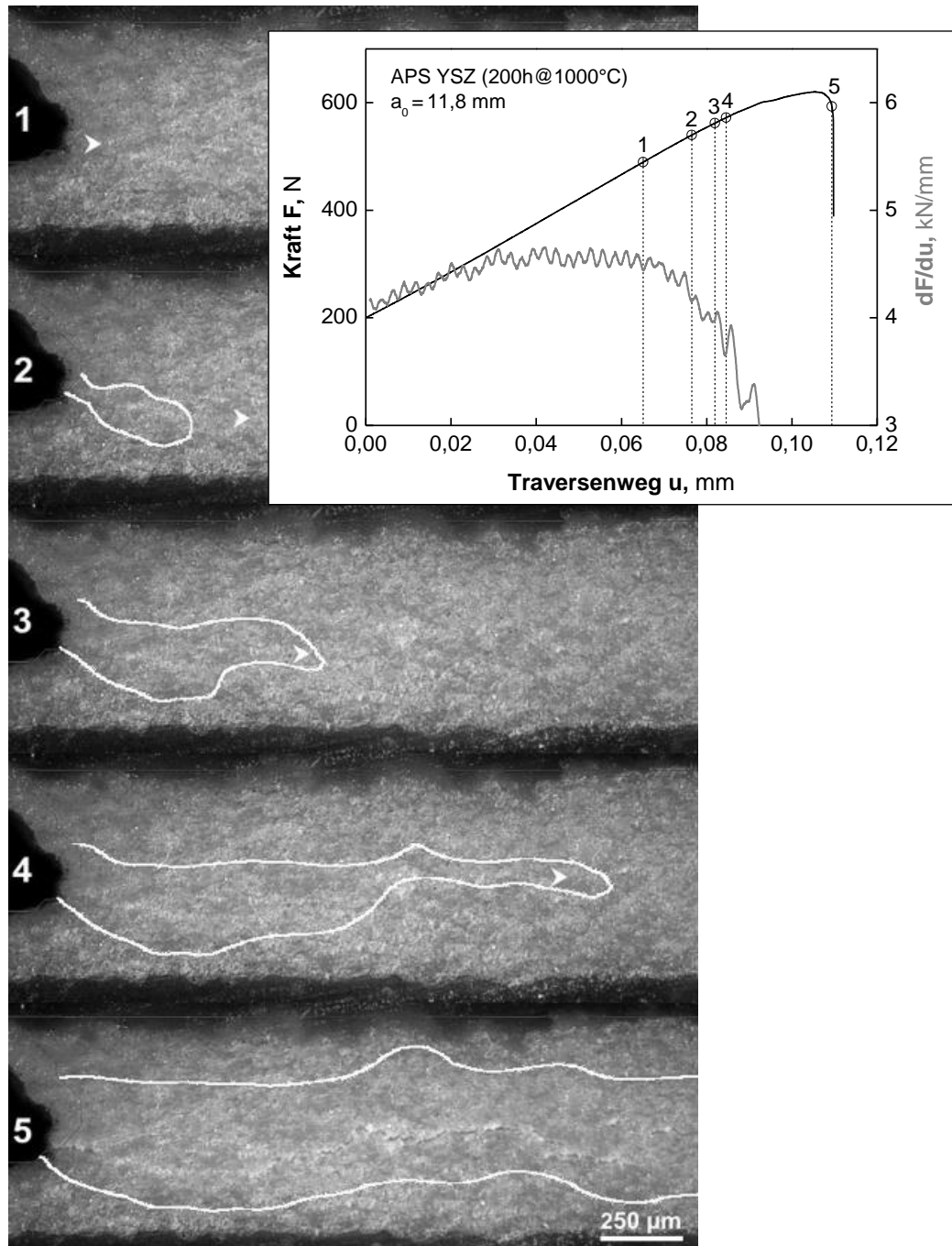


Abb. 6.28: Rissausbreitung während eines TDCB-Versuchs
 (weiße Umrandung: 0,62% vertikale Dehnung, ►... Position der Rissspitze)

Eine genauere Analyse der Abhängigkeit des Risswiderstandes von der Risslänge (R-Kurve) war nicht Gegenstand der Untersuchungen. Aus Videoaufzeichnungen des Risswachstums hinter der Kerbspitze konnte jedoch eine Erhöhung des G_{Ic} beobachtet werden (s. Abschnitt 8.2.4).

Der zur Auswertung herangezogene Versagenszeitpunkt entspricht somit einer minimalen oder „initialen“ kritischen EFR $G_{Ic,i}$, wodurch ein konservativer Kennwert ohne Einfluss von Verstärkungseffekten bestimmt wird.

6.6.2 Schichtdickeneinfluss

Der Einfluss der Schichtdicke auf die Werte des $G_{Ic,i}$ konnte an plasmagespritzten Schichten aus hochreinem APS-YSZ experimentell untersucht werden. Hierzu wurden einige Proben mit ihrer ursprünglichen Dicke von ca. 0,9 mm präpariert und andere schonend auf ca. 0,53 mm abgedünnt (langsames Herunterschleifen mit feiner Körnung). Es ergaben sich für alle Auslagerungstemperaturen im Schnitt ca. 30 % höhere Werte für die dicken Schichten. Abb. 6.29 zeigt die auf den geringsten Wert (0,53-mm-Probe im Spritzzustand) normierten Ergebnisse.

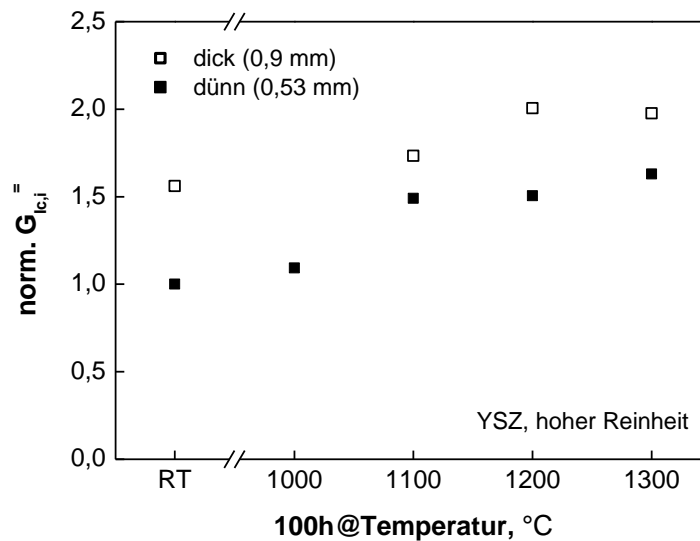


Abb. 6.29: Normierte initiale krit. EFR bei unterschiedlichen Auslagerungsniveaus und Schichtdicken (Probenmaterial: hocheines APS-YSZ)

Der Ursache hierfür liegt vermutlich darin, dass sich die infolge der Prüfbelastung auftretenden plastische Deformationen (vgl. Abschnitt 6.6.1) bei dickeren Schichtproben über ein größeres Materialvolumen erstrecken und somit die Spannungskonzentration am Kerbgrund stärker herabgesetzt ist. Als Konsequenz hieraus sollten für vergleichende Untersuchungen stets Proben ähnlicher Dicke genutzt werden. Im Sinne einer konservativen Kennwertermittlung ist die Schichtdicke generell möglichst gering zu wählen. Hierbei muss jedoch auch das Mindestmaß von 0,4–0,5 mm für eingeklebte Spritzschichten beachtet werden (vgl. Abschnitt 6.3.2).

6.6.3 Vorversuche mit APS- Al_2O_3

Da die kritische EFR von APS- Al_2O_3 aus der Literatur bekannt ist und ein bruchmechanisch unauffälliges Verhalten (z. B. ohne Umwandlungsverstärkung) zu erwarten war, wurde zunächst dieses Schichtmaterial untersucht. Es ergab sich ein Mittelwert (MW) von 39 J/m² bei einer STABW von ± 6 J/m² (Abb. 6.30). Dabei war keine signifikante Kerblängenabhängigkeit erkennbar. Der über (7.7) ermittelte Segmentierungsrissswiderstandswert aus ebenfalls durchgeführten SENUD-Messungen

(Abschnitt 7.1) lag mit $37 (\pm 4) \text{ J/m}^2$ zudem sehr nah am horizontalen Risswiderstand der TDCB-Versuche.

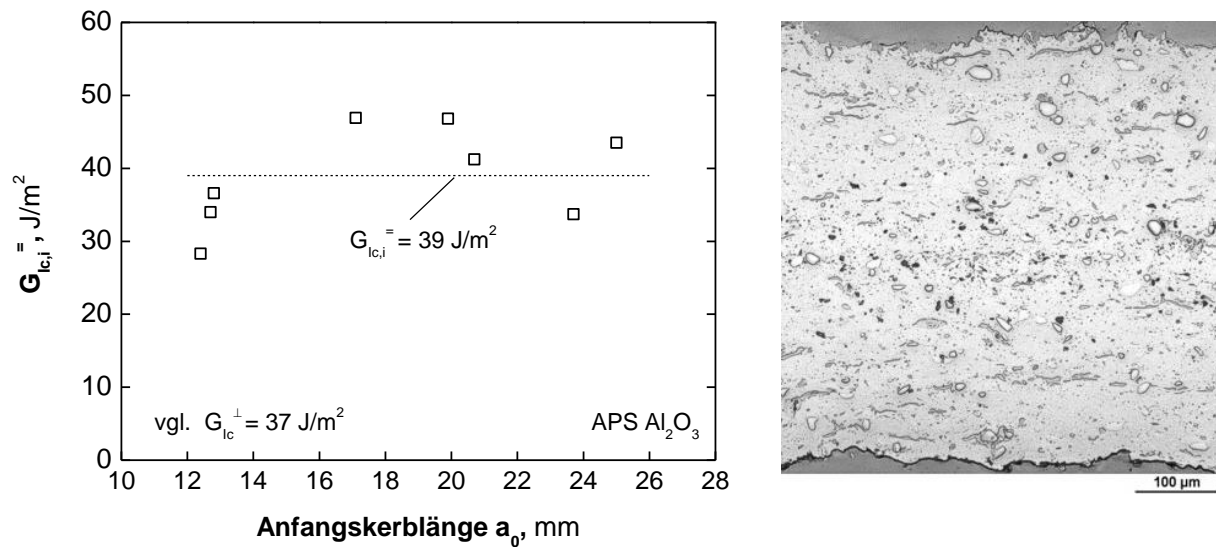


Abb. 6.30: Gemessene initiale krit. EFR und Gefüge des APS- Al_2O_3

Abb. 6.30 zeigt rechts das Gefüge der plasmagespritzten Al_2O_3 -Schicht. In der Nähe der zentralen Ebene ist eine erhöhte Porendichte vorhanden. Entsprechende Referenzwerte [176] [177] [183] liegen im Bereich $10\text{--}70 \text{ J/m}^2$ und die gewonnenen Messdaten somit im Mittelfeld der Literaturangaben.

6.7 Fehlerdiskussion und Fazit

Die TDCB-Methode ermöglicht die Bestimmung des horizontalen Risswiderstandes spröder polymerer und keramischer Schichten mit Dicken von etwa $0,5\text{--}2 \text{ mm}$. Für ideal sprödes Verhalten können valide Ergebnisse mit ca. $5\text{--}10 \%$ Messabweichung vom Referenzwert erreicht werden. Die Reproduzierbarkeit liegt ebenfalls innerhalb dieses Bereiches. Zur Sicherstellung einer zuverlässigen Haftung der Schichten zwischen den metallischen Versteifungselementen ist eine sorgfältige Präparation unabdingbar, im Zuge derer auch ein scharfer Anfangskerf erzeugt werden muss. Ein (aufwendigeres) Einschwingen echter Risse wurde nicht vorgenommen. Zum einen besteht – bedingt durch die Prüfkörpergeometrie – eine Tendenz zur instabilen Rissausbreitung und somit die Gefahr des spontanen Totalversagens. Zum anderen steigt speziell bei heterogenen Materialien wie APS-WDS der Risswiderstand mit der Risslänge an und ist dieser nur schwer – z. B. durch den aufwendigen Einsatz eines optischen Bilderfassungssystems – zuzuordnen.

Aufgrund der speziellen Prüfkörperform liegt in einem begrenzten Bereich von $10 \text{ mm} < a_0 < 20 \text{ mm}$ eine Unabhängigkeit der krit. EFR von der Kerblänge vor, wodurch Letztere zur Erzielung valider Messwerte nicht exakt bekannt sein muss. Die krit. Bruchkraft geht neben der Doppelbalkendicke (evtl. Korrektur von dC/da) als

einzigste Messgröße in die Auswertung ein, ist jedoch bei plasmagespritzten Keramikschichten aufgrund stabiler Rissausbreitung nicht mit der Maximalkraft identisch. Aus diesem Grund wurde basierend auf experimentellen Rissfortschrittsbeobachtungen eine Konvention unter Nutzung der Kraft-Weg-Ableitung getroffen, anhand derer die Bestimmung des tatsächlichen Bruchpunktes mit guter Genauigkeit möglich ist.

Trotz gründlichen Vorgehens bei Präparation und Messung traten gelegentlich Versuche mit adhäsivem, verzögertem oder ohne feststellbares Versagen auf. Diese wurden als Fehlmessungen deklariert. Bei APS-WDS konnte ein systematischer Einfluss der krit. EFR von der Schichtdicke beobachtet werden.

7 Testverfahren zur Bestimmung der Vertikaleigenschaften

Nachdem in den Kapiteln 0 und 0 weiterentwickelte Testverfahren zur Messung der für die Lebensdauer von WDS höchst bedeutsamen Horizontaleigenschaften vorgestellt wurden, widmet sich das nun folgende Kapitel der mechanischen Charakterisierung in Dicken- bzw. Spritzrichtung und damit der Bestimmung des Segmentierungsrissewiderstands (Abschnitt 7.1) sowie der Vertikalsteifigkeit (Abschnitt 7.2).

7.1 SENUD-Test

Das im Folgenden vorgestellte neuentwickelte Messverfahren dient der Charakterisierung des Werkstoffwiderstandes gegen Segmentierungsrisseausbreitung bei substrateitig vorgegebener lateraler Zugdehnung. Nach einer Validierung anhand von Materialien mit bekannten Eigenschaften erfolgt eine Betrachtung möglicher Unsicherheiten und Fehlerquellen. Zudem wird deren Einfluss auf die im Versuch erzielte Genauigkeit beurteilt. Die EFR kann hier nicht direkt bestimmt werden, sondern muss unter Verwendung der zuvor ermittelten Horizontalsteifigkeit (Kap. 0) aus der bruchmechanischen Dehnungstoleranz K_{Ic}^{\perp}/E^{\perp} (Abschnitt 7.1.1) berechnet werden (Abb. 7.1).

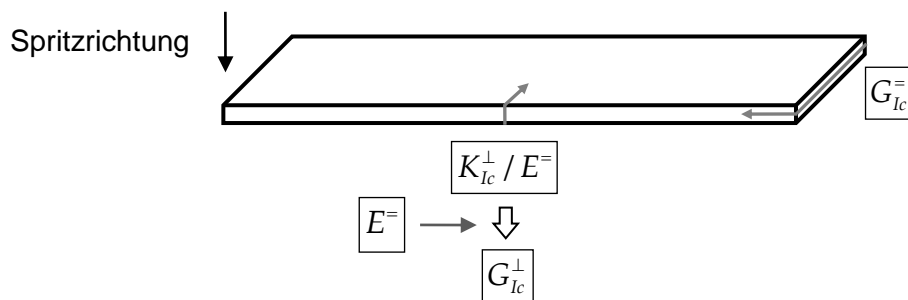


Abb. 7.1: Gemessene u. berechnete bruchmechanische Eigenschaften (horizontal u. vertikal)

7.1.1 Bruchmechanische Dehnungstoleranz

Zur Ermittlung eines Kennwertes für den Werkstoffwiderstand gegen Segmentierungsrisseausbreitung kann zunächst die (einfache) Dehnungstoleranz (DT) ε_f herangezogen werden. Sie bezeichnet die vom Schicht(einheits)querschnitt maximal ertragbare laterale Dehnung und leitet sich im linear elastischen Fall über

$$\varepsilon_f = \frac{\sigma_f}{E^{\perp}} \quad (7.1)$$

aus der Festigkeit σ_f des keramischen Materials ab. Zur direkten Messung kommt z. B. eine modifizierte 4P-(Komposit-)Biegung²⁵ mit kurzrandseitig geklebter Schichtprobe infrage (Abb. 7.2).

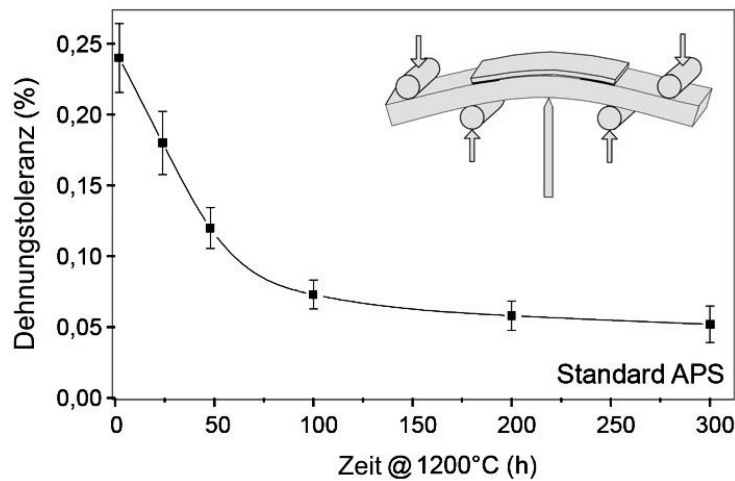


Abb. 7.2: Dehnungstoleranz von APS 8YSZ-Schichten, ermittelt über eine modifizierte 4P-Biegung [184]

Da die Festigkeit eines spröden keramischen Bauteils und somit auch dessen DT durch den größten Oberflächendefekt bzw. das schwächste lokale Bindeglied (engl. „weakest link“) bestimmt werden, muss für eine aussagekräftige experimentelle Kennwertbestimmung die Weibullstatistik [185] zur Anwendung kommen. Hierfür ist eine ausreichende Probenzahl vonnöten (i. d. R. ≥ 10) was einen entsprechenden Aufwand einschl. Oberflächenbearbeitung verlangt.

Um die Ergebnisstreuung zu verringern und den Risswiderstand unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe sowie der Größe des belasteten Materialvolumens zu charakterisieren, kann gezielt ein scharfer Kerb eingebracht werden. Dieser bildet eine definierte Schwachstelle, von der aus der Bruch bevorzugt startet. Der relevante Kennwert ist der von Irwin [186] etablierte kritische Spannungsintensitätsfaktor (SIF) im Mode I²⁶ (K_{Ic} , Einheit: $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$), welcher bei linear-elastischem Verhalten das maximal erträgliche Spannungsfeld um die Spitze eines ruhenden Risses beschreibt [107].

Da im Turbinenbetrieb die laterale Schichtdehnung jedoch vom Substrat vorgegeben wird, ist – gemäß dem Hooke'schen Gesetz – die planare Schichtsteifigkeit für die tolerierbare Dehnung ausschlaggebend. Es liegt somit nahe, einen kombinierten Kennwert der Form K_{Ic}^\perp/E^\perp (Einheit: $\sqrt{\text{m}}$) zu verwenden. Die Größe charakterisiert das

²⁵ auch „4P-Biegung mit gebettetem Biegeelement“

²⁶ Im Mode I („Rissöffnungsmodus“) sind die Rissflanken senkrecht zur größten Normalspannung ausgerichtet. Ein in homogenen Werkstoff beliebig orientierter Riss strebt im Laufe seines Wachstums stets in diesen Mode, weshalb er für die Kennwertermittlung von besonderem Interesse ist.

Dehnungsfeld, welches sich um einen vorhandenen Riss aufbauen kann, bis dieser zu wachsen beginnt. Als Bezeichnung wird in dieser Arbeit „bruchmechanische Dehnungstoleranz“ verwendet.

7.1.2 Messprinzip

Einseitig gekerbter Streifen mit geklemmten Enden – MSE(T)

Zur experimentellen Ermittlung des krit. SIF im Mode I, auch „Bruchzähigkeit“ genannt, werden geeignete mit einem Anfangsriss versehene Probengeometrien verwendet und definiert belastet. Die allgemeine Gleichung zur Auswertung der Versuche lautet

$$K_{Ic} = \sigma_c \sqrt{\pi a} \cdot Y(a/W) \quad (7.2)$$

wobei σ_c die auf den rissfreien Querschnitt bezogene kritische Nennspannung, a die Risslänge und $Y(a/W)$ eine der Geometrie angepasste, dimensionslose Korrekturfunktion beschreibt (W ...Probenbreite). Der Faktor $\sqrt{\pi}$ hat historische Gründe, da Irwin von einem „Griffith-Riss“, d. h. einen Innenriss der Länge $2a$ in einer lateral unendlich ausgedehnten Platte endlicher Dicke, ausgeht, für den der Faktor Y den Wert 1 annimmt [186].

Als Prüfkörpergeometrie diene in dieser Arbeit ein einseitig gekerbter, dünner Rechteckstreifen, dessen kurze Ränder über ein sich dehnendes Substrat uniform verschoben werden, sodass sie während der Messung parallel bleiben. Wenn die Kerbform der eines (An)risses gleicht, spricht man in der Literatur von einer „modified single edge-cracked geometry subjected to tension“, kurz „MSE(T)“ [187] [188]. Mit „modified“ ist hierbei die feste Klemmung der Enden gemeint. Prinzipiell sind aber auch noch andere Randbedingungen, wie z. B. erlaubte Rotationen (SE(T)-Geometrie), möglich (Abb. 7.6). Die Diskussion des Fehlereinflusses durch die Substitution des Risses mit einem Kerb erfolgt im Abschnitt 7.1.6. Zur Betonung der vorgegebenen Verschiebungsrandbedingungen wird das in dieser Arbeit entwickelte Testverfahren mit „SENUD“ („single edge-notched strip with uniform end displacements“) bezeichnet. In Abb. 7.3 und Abb. 7.4 sind die verwendete MSE(T)-Geometrie mit dem Aspektverhältnis $H/W=3$ sowie der vollständige Probenstreifen gezeigt. Die grau markierten Bereiche stellen Klebeflächen dar, mit der die Probe auf einem Substratbalken befestigt ist und somit dessen mit Biegeanteilen überlagerte Zugdehnungen auf den inneren, nicht geklebten Schichtbereich übertragen werden können. Die kurzen Ränder werden dabei um jeweils $\Delta H/2$ gezwungen nach außen verschoben und bleiben somit parallel.

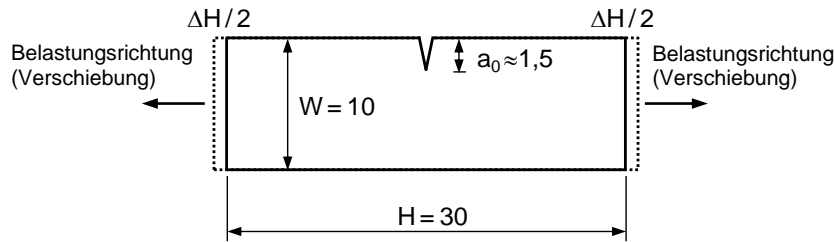


Abb. 7.3: Verwendete MSE(T)-Geometrie

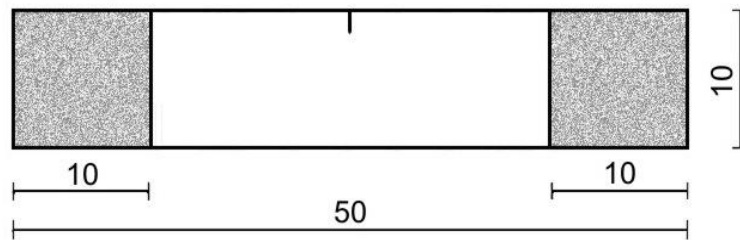


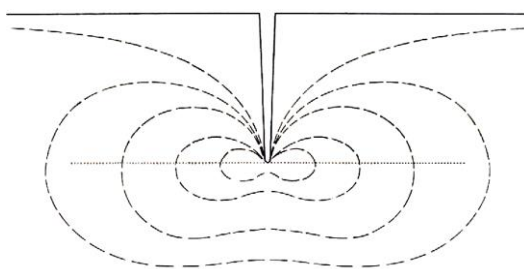
Abb. 7.4: Vollständiger SENUD-Streifen mit grau markierten Klebeflächen

Der K_I -Faktor des Spannungsfeldes nahe der Risspitze (Abb. 7.5) beträgt im betrachteten Fall

$$K_I = E_2 \frac{\Delta H}{H} \sqrt{\pi a} \cdot Y(a/W). \quad (7.3)$$

Die entsprechende Geometriefunktion findet sich in [190] und ist in Abb. 7.6 dargestellt. Ebenfalls eingezeichnet sind Geometriefunktionen für die Fälle, dass der Streifen ohne Substrat entweder stiftgelagert [55] oder geklemmt [190] unter Zug verformt und die jeweilige äußere Kraft F bzw. Spannung $\sigma_{ext} = F/(W \cdot h_2)$ registriert wird. In diesen beiden Fällen gilt für die Berechnung von K_I klassischerweise

$$K_I = \sigma_{ext} \sqrt{\pi a} \cdot Y'(a/W). \quad (7.4)$$



--- Linien konst. Zugspannung
 Ebene mit hoher Schubspannung

Abb. 7.5: Schematische Darstellung der Spannungskonzentration um einen Korb [189]

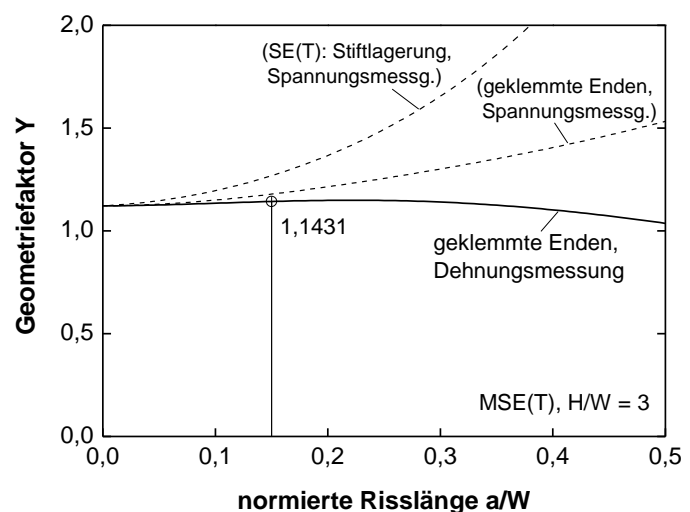


Abb. 7.6: Geometriefunktionen für einen Streifen mit einem einseitigen Anriss und dem Aspektverhältnis $H/W = 3$ [190]

Die bruchmechanische Dehnungstoleranz ergibt sich schließlich aus der kritischen Randverschiebung ΔH_c bzw. der kritischen Nenndehnung $\varepsilon_c = \Delta H_c/H$ zu

$$\frac{K_{Ic}^\perp}{E_2} = \varepsilon_c \sqrt{\pi a} \cdot Y(a/W). \quad (7.5)$$

Eine Kenntnis der Schichtsteifigkeit ist somit nicht notwendig. Für die gesamte Versuchskonfiguration einer modifizierten 4P-Komposit-Biegung muss jedoch ein Wert zur Bestimmung der Lage der Neutralen Faser verfügbar sein. Hier genügt ein Richtwert, da sich Fehler nur in geringem Maße auf das Endergebnis des K_{Ic}/E auswirken. Falls ein exakter Wert des planaren Schicht-E-Moduls $E_2^=$ vorliegt, können weitere bruchmechanische Größen abgeleitet werden. So erhält man den krit. SIF für Segmentierungsrisse (Indexsymbol: „ \perp “) trivialerweise durch Multiplikation mit E_2 :

$$K_{Ic}^\perp = \left(\frac{K_{Ic}^\perp}{E_2} \right) E_2. \quad (7.6)$$

Die entsprechende kritische EFR bei Annahme des ESZ ist

$$G_{Ic}^\perp = \left(\frac{K_{Ic}^\perp}{E_2} \right)^2 E_2. \quad (7.7)$$

Fehler bei der Bestimmung des $K_{Ic}^\perp/E^=$ wirken sich somit – wegen der Quadrierung – bei der Auswertung des G_{Ic}^\perp stärker aus.

Aufbringen und Messung der uniformen Randverschiebungen

Zur Erzeugung definierter Verschiebungen an den Probenenden wird der MSE(T)-Steifen auf einen Trägerbalken geklebt und das System in einer 4P-Biegung belastet. Die Klebung erfolgt dabei nur an den beiden $10 \times 10 \text{ mm}^2$ -Randflächen. Die Lagerkonfiguration ist verglichen zum konventionellen Aufbau invertiert (Abb. 7.7). Aufgrund der Positionierung zwischen den inneren Biegelegern werden Zugdehnungen sowie Biegeanteile auf die mit dem Trägerbalken verbundenen Schichtrandbereiche übertragen.

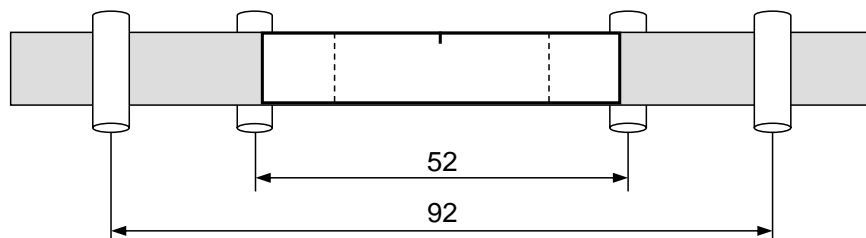


Abb. 7.7: Konfiguration der modifizierten 4P-Biegung (Blick von oben)

Durch die Balkenkrümmung (Biegeradius R) entsteht gemäß (5.2) ein Dehnungsgradient über der Schichtdicke, wobei das Maximum an der Oberfläche (OF) auftritt (RF-Dehnung ε^{RF}). Es muss somit eine Konvention getroffen werden, welcher Wert für die Rissausbreitung als kritisch angesehen werden soll. Bei Wahl der OF-Dehnung

bestünde die Gefahr, die bruchmechanische DT zu überschätzen, was nicht im Sinne einer konservativen Kennwertbestimmung wäre. Der Grenzflächenwert genügt zwar diesem Anspruch, berücksichtigt jedoch nicht die Dicke der aufgeklebten Schicht. Als Kompromiss wird für die Auswertung schließlich der MW

$$\varepsilon_c = \varepsilon(h_1 + 0,5h_2). \quad (7.8)$$

herangezogen. Die Diskussion der hierdurch entstehenden Messunsicherheit erfolgt in Abschnitt 7.1.6.

Direkte und indirekte Dehnungsbestimmung

Die Ermittlung der Dehnung an der z-Position der halben Schichtdicke kann entweder „direkt“ über die Oberflächendehnung oder „indirekt“ über die Balkenkrümmung bzw. den Biegeradius erfolgen. Letztere Methode lässt sich mit geringerem Aufwand durchführen und wurde daher in dieser Arbeit vorrangig genutzt.

Bei der indirekten Methode (Abb. 7.8 b) wird zunächst der Biegeradius über drei äquidistante, unterhalb des Balkens zentrierte Taster-Finger erfasst. Das Messsystem registriert die Durchbiegungsdifferenz δ_w des mittleren Stabes zu den beiden äußeren, welche im Abstand s_m voneinander entfernt sind (Abb. 7.9).

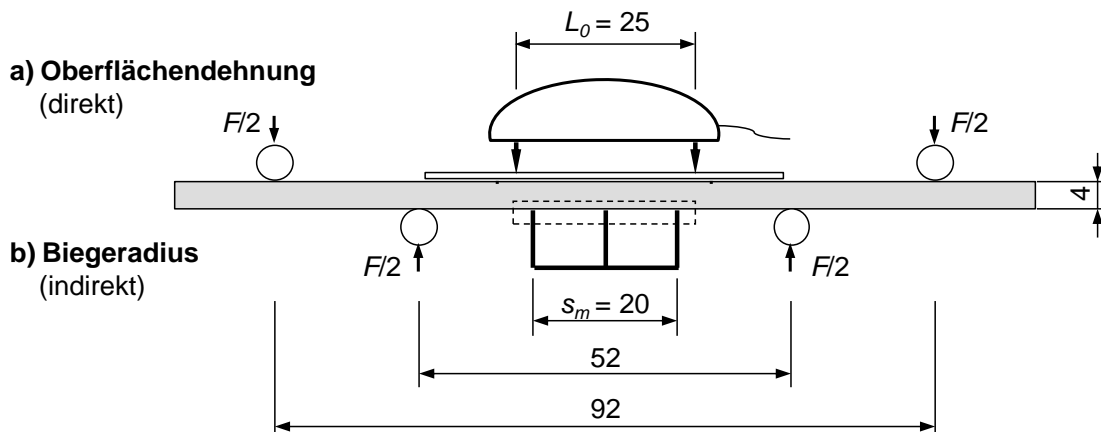


Abb. 7.8: Direkte u. indirekte Messmethode zur Bestimmung der Dehnung des SENUD-Probenstreifens

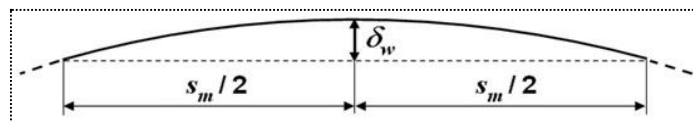


Abb. 7.9: Bestimmung des Biegeradius (indirekte Methode)

Unter der Annahme einer kreisförmigen Biegelinie²⁷ ist

²⁷ Aufgrund des konstanten Biegemoments nimmt die Biegelinie zwischen den inneren Lagern der symmetrischen 4P-Biegung eine Kreisform mit dem Biegeradius R an (querkraftfreie, „reine“ Biegung). Der Dehnungsverlauf $\varepsilon(z)$ ist somit dort über die Längsachse jeweils gleich.

$$R = \frac{4\delta_w^2 + s_m^2}{8\delta_w} \approx \frac{s_m^2}{8\delta_w}, \quad (7.9)$$

und mit (5.2) folgt für die in (7.8) definierte Bruch- bzw. kritische Dehnung

$$\varepsilon_c^{ind} = \frac{8\delta_{w,c}(h_1 + 0,5h_2 - z_0)}{4\delta_{w,c}^2 + s_m^2} \approx \frac{8\delta_{w,c}(h_1 + 0,5h_2 - z_0)}{s_m^2}. \quad (7.10)$$

Bei der direkten Methode (Abb. 7.8 a) kann unter Nutzung des Strahlensatzes von der krit. OF- bzw. RF-Dehnung²⁸ $\varepsilon_c^{RF} = \Delta H_c^{RF} / H$ auf ε_c rückgeschlossen werden (Abb. 7.10).

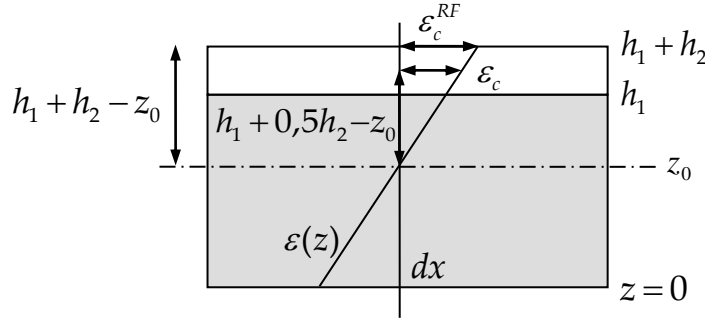


Abb. 7.10: Bestimmung der krit. Bruchdehnung aus der krit. RF-Dehnung

Die entsprechende Beziehung lautet:

$$\varepsilon_c^{dir} = \frac{h_1 + 0,5h_2 - z_0}{h_1 + h_2 - z_0} \varepsilon_c^{RF}. \quad (7.11)$$

Bei der Positionsrechnung der neutralen Faser nach (5.8) muss in beiden Fällen die Verringerung der Schichtbreite $b_2 \equiv W$ um die Kerblänge a_0 berücksichtigt werden:

$$z_0 = \frac{b_1 E_1 h_1^2 + 2(b_2 - a_0) E_2 h_1 h_2 + (b_2 - a_0) E_2 h_2^2}{2(b_1 E_1 h_1 + (b_2 - a_0) E_2 h_2)}. \quad (7.12)$$

Die Schicht- und Trägermaße sollten dabei möglichst genau bekannt sein (s. Abschnitt 7.1.6).

7.1.3 Probenpräparation

Die 50x10 mm² großen Schichtproben wurden – falls notwendig – mit P80-Schleifpapier (nass-)poliert und im Ultraschallbad gereinigt. Es folgte das Einbringen der Anfangskerben von ca. 1,5 mm Länge. Hierbei kam eines von drei verfügbaren Sägeverfahren auf Basis von Kreissägeblättern und Drähten zum Einsatz, wobei Kerbspitzendurchmesser zwischen 30–80 µm erzielt werden konnten (Abb. 7.11).

²⁸ Statt der Änderung der Bogenlänge wird vom Wegaufnehmer (Abb. 7.8 a) lediglich die Änderung der kürzeren (Kreis-)Sehnenlänge gemessen. Da sich bei der Durchführung jedoch große Radien von 3–6 m ergeben, beträgt der Unterschied zwischen beiden Größen lediglich max. 0,0003 % und kann somit vernachlässigt werden.

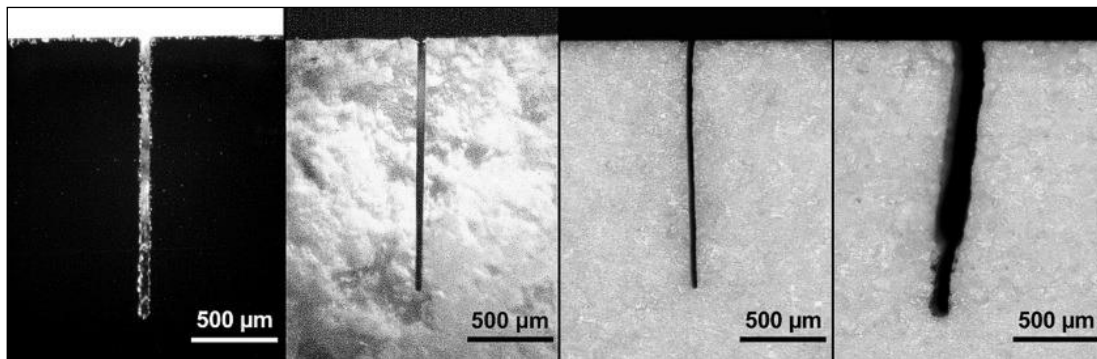


Abb. 7.11: Beispiele für präparierte Anfangskerben (v. l. n. r.: Si mit Methode 1, APS YSZ mit Methode 1, 2 und 3)

Als Substratbalken diente stranggepresstes Flachmaterial der Legierung AlMgSi0,5 mit 4-mm-Dicke und 10-mm-Breite, von dem 120-mm-lange Stücke abgetrennt und mittels einer Handsäge zwei ca. 0,2 mm tiefe Kerben im Abstand 15 mm von der Balkenmitte eingebracht wurden. Diese verhindern als Barrieren später ein Eindringen des Klebers in den inneren Schichtbereich (Abb. 7.12 unten). Um Unebenheiten und gebildete Grate zu beseitigen, mussten die Balken im Anschluss mit P80-Schleifpapier (nass-)poliert und kurz mit Wasser abgespült werden.

Es folgte die Bestimmung der Dicken von Schicht und Substratbalken sowie eine optische Ermittlung der Kerblänge. Der Schichtdickenwert ergab sich aus drei Einzelwerten von denen zwei ca. 10 mm von den Schichträndern entfernt und einer in Schichtmitte bestimmt wurden. Die Vermessung des Balkens geschah ebenfalls an drei Punkten in der Nähe der Balkenmitte.

Zum Verbinden wurden zunächst die entsprechenden Balkenbereiche mit Klebermasse, dem 2-K-Epoxidharzkleber UHU plus endfest 300, bestrichen und auf den inneren Ecken (kreisförmige Markierungen in Abb. 7.12) punktuell etwas mehr Masse aufgetragen. Nach dem Benetzen der äußeren Schichtflächen bis etwa 7,5 mm vom Rand wurde die WDS-Probe schließlich mittig auf den Balken geklebt (Abb. 7.12).

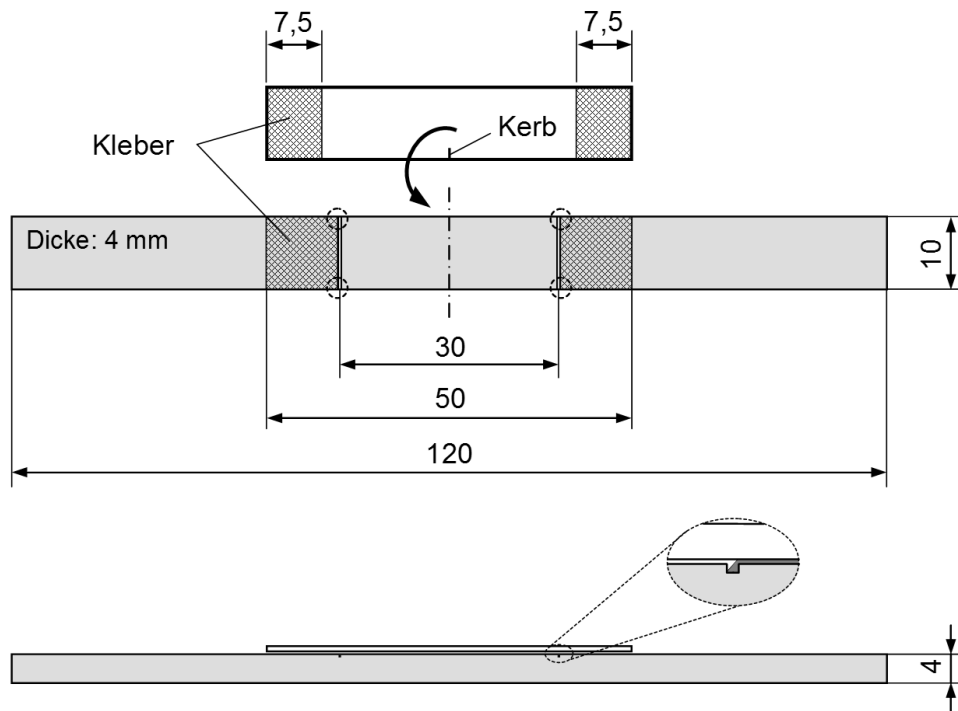


Abb. 7.12: Aufkleben der Schicht; Detail unten: Kleberbarriere

2–5 Proben ähnlicher Gesamthöhe (bzw. -dicke) wurden mit einem eben aufliegenden Gewicht beschwert. Nach ca. 15 min musste dessen Position auf den Proben noch einmal kontrolliert werden. Anschließend erfolgte die Aushärtung des Klebers für mind. 24 h bei RT.

7.1.4 Aufbau und Durchführung

Die Lagerabstände der verwendeten 4P-Biegung sind in Abb. 7.7 und Abb. 7.8 bezeichnet. Die invers zum Standardaufbau gewählte Konfiguration ermöglicht es, dass die Biegegewegaufnehmer am Substratbalken und nicht an der Schicht ansetzen. Eine Stiftverbindung (Wippmechanismus) gewährleistet das gleichzeitige Aufsetzen der beiden oberen (äußeren) Lagerrollen. Die dortigen Rollen waren kippfähig, die beiden unteren blieben fest (Abb. 7.13).

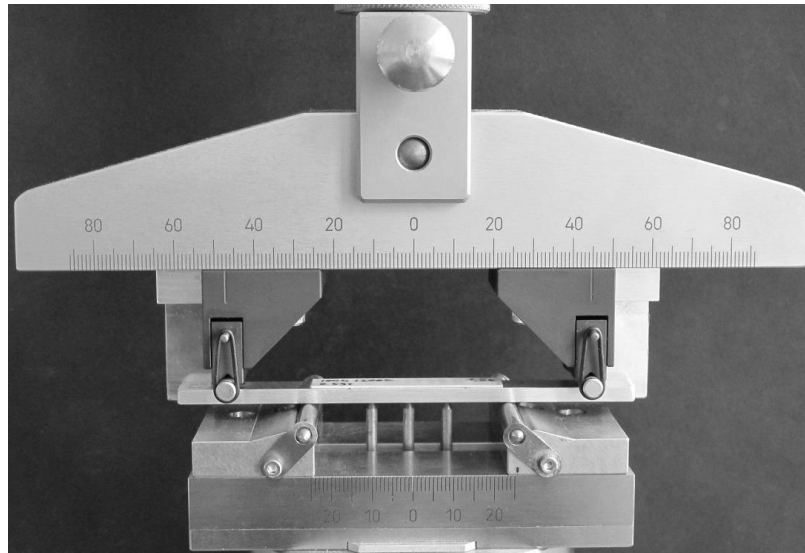


Abb. 7.13: SENUD-Aufbau mit indirekter Dehnungsmessung

Details zur verwendeten Prüftechnik sind im Anhang E aufgeführt (Tab. A.4). Wenige Messungen zu Beginn der Untersuchungen (nur indirekte Methode) erfolgten auf einer großen Universalprüfmaschine (Nennlast: 250 kN). Da das obere Biegelager hier keinen Kipp-Freiheitsgrad besaß, war ein gleichzeitiges Aufsetzen jedoch nicht zweifelsfrei sichergestellt. Die Messungen wurden daher als Vorversuche deklariert (s. Abb. 8.31). Abb. 7.14 zeigt den für die Bestimmung der OF-Dehnung verwendeten Axialwegaufnehmer. Bei Proben mit sehr glatter Oberfläche verringerte das Aufbringen eines dünnen Polymerfilmes (z. B. Cyanacrylatkleber) im Ansetzbereich der Messschneiden deren Verrutschen während der (direkten) Dehnungsmessung.

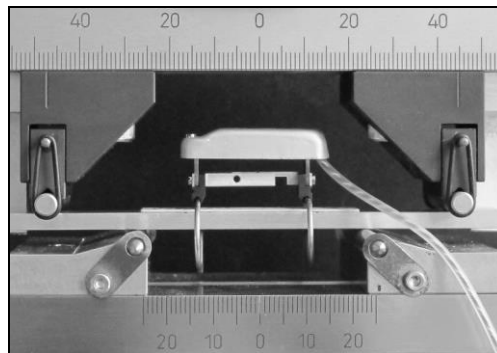


Abb. 7.14: Wegaufnehmer zur direkten Messung der OF-Dehnung

Der Prüfvorgang gestaltete sich wie folgt. Der zentral auf den inneren Lagern positionierte Verbundbalken wurde zunächst bis zur Vorkraft von 12 N belastet. Hierbei war ein gleichzeitiges Aufsetzen der beiden äußeren Lager wichtig. Auf einen Setzzyklus im unteren Kraftbereich (meist zwischen 25 N und 15 N) folgte eine weggesteuerte Laststeigerung bis zum Bruch, erkennbar am abrupten Steifigkeitsabfall sowie der hörbaren akustischen Emission. Die Belastungsgeschwindigkeit betrug dabei etwa 2 N/s.

Zur Ermittlung des beim Anfahren auf die Vorkraft F_0 entstehenden Weges (Verschiebung bzw. Durchbiegungsdifferenz) wurde die elastische Messgerade rückwärts bis zum Kraftnullpunkt extrapoliert. Die hierfür notwendige Kurvenanpassung geschah meist zwischen 25–45 N. Abb. 7.15 illustriert diese Prozedur schematisch für die indirekte Methode.

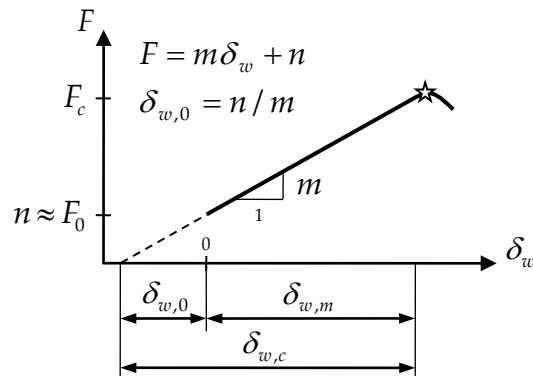


Abb. 7.15: Zusammensetzung des Gesamtweges bei Messung der Durchbiegungsdifferenz

Nach manueller Festlegung des Bruchpunktes ergibt sich der gesamte kritische Weg als Summe des Weges bis zur Vorkraft (Index „0“) und dem Messweg („m“):

$$\delta_{w,c} = \delta_{w,0} + \delta_{w,m} \quad \text{bzw.} \quad \Delta H_c = \Delta H_0 + \Delta H_m. \quad (7.13) \quad (7.14)$$

7.1.5 Validierung

Zur Validierung des Verfahrens wurden Proben aus einkristallinem Silizium, Aluminiumoxid, Kalk-Natron-Glas sowie einer Varistor-Keramik (Hauptbestandteil: Zinkoxid) getestet. Für diese vier Modellmaterialien standen Referenzwerte aus der Literatur zur Verfügung (Tab. 7.1). Im Falle des ZnO konnten sogar Messdaten desselben Materials aus einer externen Prüfung (SEVNB-Test) zum Vergleich herangezogen werden.

Tab. 7.1: Übersicht der Proben für die Validierung

Material, evtl. Ebenenfamilie	Streifendicke, mm	K_{Ic} (Referenz), MPa·√m	E (Referenz), GPa	Referenzen für K_{Ic} und E
Silizium {110}	0,53	0,91 (±0,1)	169	[161] [191] [192]
Silizium {100}	0,53	0,95 (±0,08)	130	
Rubalit® 708S (Al ₂ O ₃ 96%iger Dichte)	0,64	3,5 (±0,2)	340	
Varistor-Keramik (ZnO)	0,62–0,66	1,2 (±0,02)	108	[159]
Kalk-Natron-Glas	0,8 / 0,83	0,75 (±0,05)	70	[158] [194]

Aufgrund der hohen Steifigkeit von 340 GPa wurden die Al₂O₃-Messungen mit Trägerbalken aus Stahl durchgeführt. Eine Auswahl typischer Messkurven zeigen Abb. 7.16 (indirekte Messung) und Abb. 7.17. (indirekte und direkte Messung).

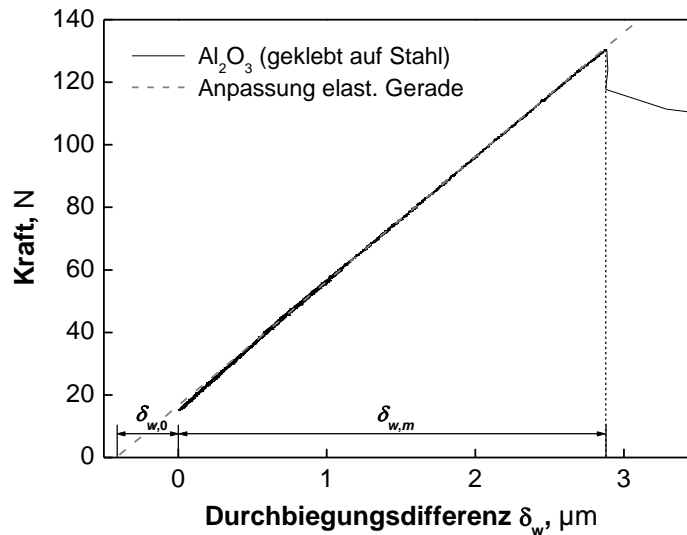


Abb. 7.16: F - δ_w -Kurve einer Al_2O_3 -Probe (aufgeklebt auf einen Stahlbalken) mit elastischer Geraden und Messgrößen $\delta_{w,0}$ und $\delta_{w,m}$

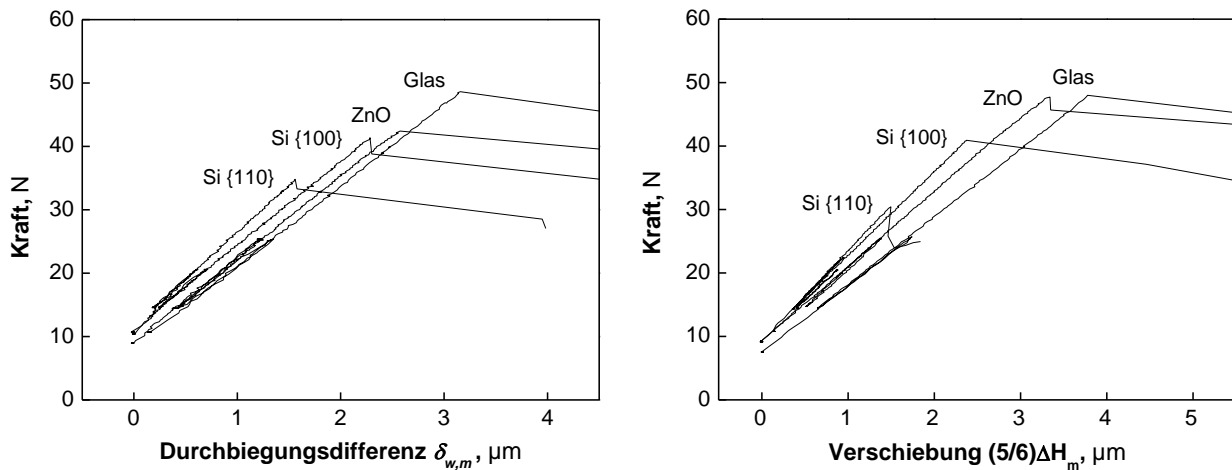


Abb. 7.17: Beispiele für Messkurven der Modellmaterialien Si, ZnO und Glas (links indirekte Methode, rechts direkte Methode)

Abb. 7.18 stellt die Validierungsergebnisse grafisch dar. In Tab. 7.2 aufgeführte Zahlenwerte der auf den MW normierten STABW (STABW/MW) sowie des Verhältnisses MW/Referenz-MW ermöglichen eine genauere Quantifizierung der Reliabilität und Validität des Messverfahrens.

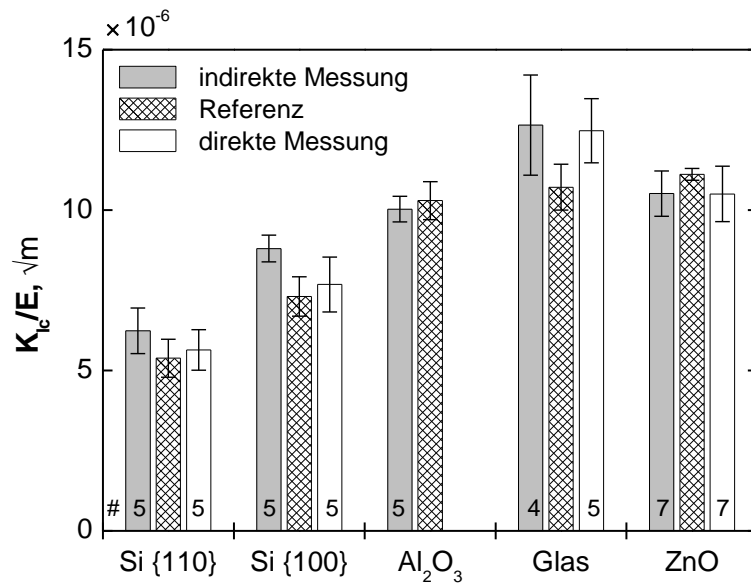


Abb. 7.18: Ergebnisse der Messungen an Modellmaterialien (#... jeweilige Probenanzahl)

Tab. 7.2: Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der SENUD-Validierungsmessungen

Material	Indirekte Messung (Biegeradius)		Direkte Messung (RF-Dehnung)	
	STABW/MW	MW/Referenz-MW	STABW/MW	MW/Referenz-MW
Si {110}	0,11	1,16	0,11	1,05
Si {100}	0,05	1,20	0,11	1,05
Al ₂ O ₃	0,04	0,97	-	-
Glas	0,12	1,18	0,08	1,16
ZnO	0,07	0,95	0,08	0,95

Hervorzuheben sind die Messungen der ZnO-Varistor-Keramik, für die sowohl die meisten Proben als auch die verlässlichsten Vergleichswerte zur Verfügung standen. Insgesamt können sowohl Reproduzierbarkeit als auch Genauigkeit des Verfahrens für K_{Ic}/E -Werte über $10 \cdot 10^{-6} \sqrt{\text{m}}$ mit etwa $\pm 10\text{--}15\%$ angegeben werden, was industriellen Anforderungen genügt. Wie sich später zeigen wird, weisen auch APS-WDS bruchmechanische Dehnungstoleranzen oberhalb der genannten Gültigkeitsgrenze auf (Abschnitt 8.3.1).

Der Risspfad zwischen den Ebenen der Si-{100}-Familie verlief interessanterweise in einem „45°-Zick-Zack-Kurs“ (Abb. 7.19) und daher tatsächlich entlang der {110}-Ebenen-Familie, was den höheren Literaturwert von $K_{Ic}^{\{100\}} = 0,95 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ gegenüber $K_{Ic}^{\{110\}} = 0,91 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ plausibel erscheinen lässt (Verstärkungsmechanismus Rissablenkung). Durch Multiplikation mit dem jeweiligen E-Modul ergeben sich aus der SENUD-Messung K_{Ic} -Werte (in $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) von $1,05 \pm 0,12$ (indirekte Messung) bzw. $0,95 \pm 0,11$ (direkte Messung) für die {110}-Familie und $1,14 \pm 0,05$ bzw. $1,00 \pm 0,11$ für die {100}-Familie. Die Reihenfolge aus der Literatur kann somit ebenfalls mit dem entwickelten Messverfahren bestätigt werden.

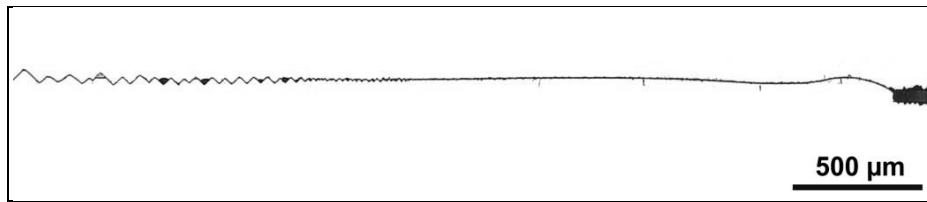


Abb. 7.19: Risspfad von Si {100}

Für die Si-Proben wäre die Verwendung von Stahlbalken aufgrund ihrer hohen Steifigkeitswerte geeigneter gewesen. Scherdeformation des AlMg-Balkens bzw. in der Klebeverbindung könnten zur Überschätzung des K_{Ic}/E beigetragen haben.

Insgesamt scheint die direkte Methode etwas genauere Ergebnisse zu liefern. Die im Vergleich zur Krümmungsradiusmessung niedrigeren Werte können aber auch auf den durch die Befestigungsklammern erzeugten Anpressdruck der Messschneiden zurückzuführen sein. Besser – aber auch aufwendiger – wäre eine berührungslose, d. h. optische Bestimmung der Oberflächendehnungen im weiten Abstand vom Kerbbereich.

7.1.6 Fehlerbetrachtung

Kerbradius

Da sich – verglichen mit scharfen Anrissen – um Kerben schwächere Spannungsfelder ausbilden, ist zu fragen, ob bei Kerbbreiten von 30–80 μm die K_{Ic}/E -Werte überschätzt werden. In einem Ringversuch der inzwischen etablierten SEVNB-Methode [195] ergaben sich an den getesteten technischen Keramiken für Kerbbreiten unter 30 μm keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des ermittelten K_{Ic} -Wertes. Der Autor J. J. Kübler geht davon aus, dass einheitliche Bruchzähigkeiten ermittelt werden können, wenn die Kerbbreite kleiner als die doppelte charakteristische Gefügegröße (i. d. R. die mittlere Korngröße) ist. In APS-WDS sind nach Aleksanoglu et al. [178] [179] infolge des Fertigungsprozesses bereits kleine Risse bis etwa 200 μm Länge vorhanden und bleiben auch während der isothermen Auslagerung bestehen. Somit dürfte die Kerbbreitenproblematik hier nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Unsicherheit der Eingangsgrößen

Die Vielzahl der in die SENUD-Auswertung einfließenden Parameter bedingt eine Reihe an Unsicherheiten, welche sich im Endergebnis widerspiegeln können (Tab. 7.3). Der hohe Wert von ± 10 GPa für die Schichtsteifigkeit (E_2) wurde gewählt, da nicht bei allen Proben der genaue E-Modul bekannt war und er somit zuweilen anhand von Vergleichsdaten geschätzt werden musste.

Tab. 7.3: Statistische Unsicherheiten

Geometrie- /Materialgröße	Symbol	typ. Wert	geschätzte Unsicherheit (\pm)
Substratdicke	h_1	4 mm	0,01 mm
Substratbreite	b_1	10 mm	0,02 mm
Schichtdicke	h_2	0,6 mm	0,01 mm
Schichtbreite	b_2 oder W	10 mm	0,02 mm
Kerblänge	a_0	1,5 mm	0,02 mm
Substrat-E-Modul, AlMg	E_1	69,5 GPa	0,5 GPa
Schicht-E-Modul, WDS	E_2	20–105 GPa	10 GPa
(s. Abschnitt 8.2.1)			
Abstand der Kleberänder	H	30 mm	1 mm

Eine numerische Variation mit den oben aufgelisteten Parameterschwankungen einschließlich der sich mit H ändernden Geometriefunktion $Y(a/W, H/W)$ [190] ergibt für APS-WDS eine maximal mögliche relative Abweichung des K_{Ic}^\perp/E^\perp -Messwertes von $\pm 3,3\%$ für die indirekte und $\pm 1,5\%$ für die direkte Methode. Eine fehlerhafte Bestimmung der Anfangskerblänge a_0 hat dabei den größten Einfluss. Wird alleinig $\sqrt{a \cdot Y}$ betrachtet, so bewirkt ein Fehler von $\Delta a_0 = 0,02$ mm gemäß Abb. 7.20 ca. 0,7% Fehler bei der Auswertung des K_{Ic}^\perp/E^\perp . Da a_0 auch in die Position der neutralen Faser eingeht, reduziert sich dieser Wert geringfügig. Zwischen 5,5 und 6 mm ist die Spannungsintensität risslängenunabhängig und ein fortschreitender Riss kann sich stabilisieren, was vor allem bei WDS-Proben im Spritzzustand zu beobachten war. Für die Erkennbarkeit des Rissfortschritts wirkt sich der K_I -Anstieg im gewählten Kerblängenbereich um 1,5 mm hingegen günstig aus.

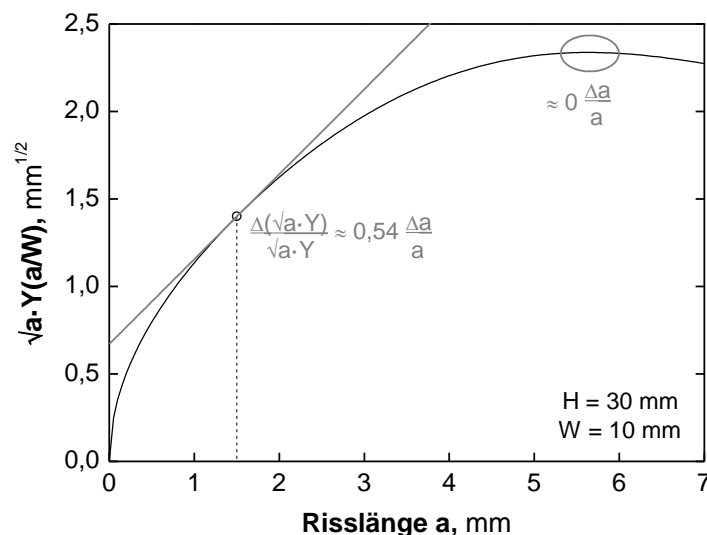


Abb. 7.20: Erweiterte Geometriefunktion $\sqrt{a \cdot Y}$ über der SENUD-Kerb- bzw. Risslänge mit Fehlerübertragungsfaktoren bei $a = 1,5$ und $\sim 5,8$ mm

Weitere Einflüsse

Verglichen mit der bei der Validierung festgestellten Abweichung von ca. $\pm 15\%$ erscheinen die oben simulierten Maximalfehler gering. Offensichtlich sind weitere

Einflussgrößen, vor allem die aufgrund des Gradienten unscharfe Bruchdehnung, bestimmend. Ein Heranziehen der RF-Dehnung würde – laut obiger Variation – zu 13 bis 16 % höheren K_{Ic}^{\perp}/E^{\perp} -Werten führen.

Andere Fehlerquellen sind Abweichungen in der Parallelität der Kleberänder (Präparation), in der mittigen Kerbposition, in der symmetrischen Ausrichtung der Lager sowie in der ebenfalls anzustrebenden mittigen Positionierung der Probe beim Einsetzen in die Biegevorrichtung. Auch der Steifigkeitsverlust durch die Klebarbarrieren (Kerben) kann eine Rolle spielen, ebenso wie die Reibung infolge des Anpressdrucks der Klammern bei direkter Messung oder die marginale Erhöhung der Gesamtdicke durch die Kleberschicht. Überdies ist bei WDS nicht genau bekannt, welche kerbverlängernde Wirkung die intrinsischen Risse hinter der Kerbspitze haben.

7.1.7 Fazit

Die entwickelte Methode erlaubt die Messung der bruchmechanischen Dehnungstoleranz K_{Ic}^{\perp}/E^{\perp} keramischer Schichten mit wärmedämmdeckschicht-typischen Dicken zwischen 0,4 und 0,8 mm. Bei niedrigeren Werten erhöht sich Gefahr eines versehentlichen Probenbruchs während der Präparation, oberhalb des Bereiches steigt aufgrund des Dehnungsgradienten in der Schicht die Unsicherheit bei der Bestimmung der krit. Randverschiebung. Ist der planare E-Modul E^{\perp} bekannt, kann zudem der krit. SIF für Segmentierungsrissausbreitung K_{Ic}^{\perp} berechnet werden.

Reproduzierbarkeit und Genauigkeit entsprechen industriellen Anforderungen. Das konservative Heranziehen der Dehnung in Schichtmitte bedingt etwas niedrigere Werte im Vergleich zu den Referenzen. Gesteigerte ertragbare Nennbelastungen aufgrund der Substitution des ideal-scharfen Anfangsdefektes mit einem Kerb sind für APS-WDS wegen der intrinsischen Rissdichte nicht zu erwarten.

Der zeitliche Aufwand für Präparation und Messung sowie die Anforderungen an ein sorgfältiges Arbeiten sind vergleichsweise hoch. Es muss daher meist eine geringe Probenanzahl in der Größenordnung drei Proben je anvisiertem Messpunkt genügen, was lediglich eine minimale Messstatistik zulässt.

Durch die mögliche Nutzung von Standardprüftechnik sowie die Verwendung von kommerziell erhältlichen Präparationsmaterialien wie AlMg-Flachstangen und 2K-Epoxidharzkleber ergeben sich praktische Vorteile. Der E-Modul muss zur K_{Ic}^{\perp}/E^{\perp} -Messung nur ungefähr bekannt sein.

7.2 Miniaturisierter Drucktest (MCT)

Mit einem zweiten, auf der Druckprüfung beruhenden Prüfverfahren war auch die Steifigkeit in Dickenrichtung („out-of-plane“) E_{eff}^{\perp} messtechnisch zugänglich. Präparations- und Versuchsmethodik kamen jedoch über ein frühes Entwicklungsstadium nicht hinaus, da das zur Durchführung benötigte Messgerät nur extern verfügbar war. Es konnten daher lediglich zwei Messserien des miniaturisierten Drucktest („miniaturized compression test“, MCT) realisiert werden.

7.2.1 Methodik und Aufbau

Über einen Brinell-Indenter (Stahlkugel, $\varnothing 5$ mm) der registrierenden Eindringprüfung wird ein steifer Hartmetallzylinder ($\varnothing 5$ mm, Dicke: 2,5 mm) auf einen Stapel tablettenförmiger Proben (Durchmesser $D_s \approx 5$ mm, Gesamtdicke t_0) gedrückt (Abb. 7.21 rechts). Aus dem Anstieg m_s der Rückentlastungskurve²⁹ (Probenmessung) kann mit der zuvor bestimmten Prüfachsensteifigkeit m_a der effektive Schicht-E-Modul in Dickenrichtung ermittelt werden:

$$E_{eff}^{\perp} = \frac{m_a m_s}{m_a - m_s} \frac{4t_0}{\pi D_s^2}, \quad (7.15)$$

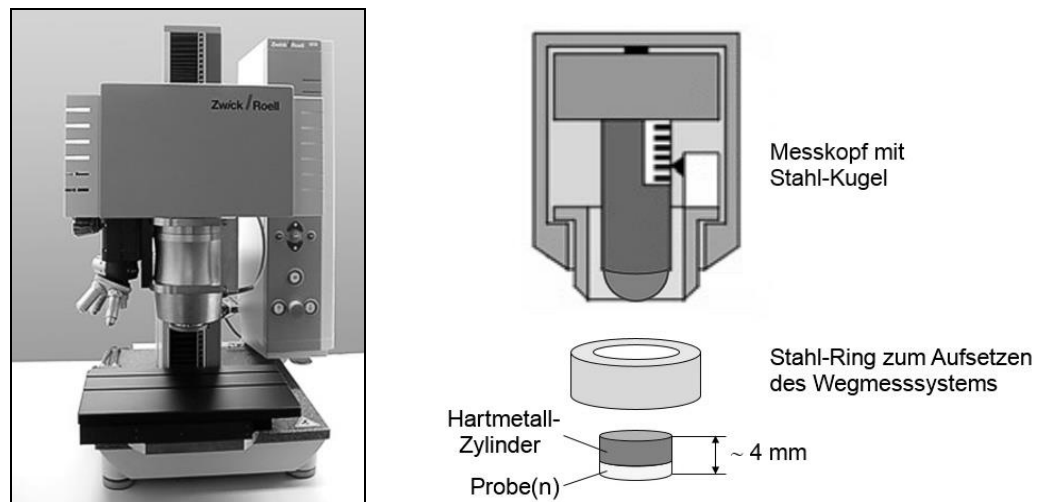


Abb. 7.21: Universelle Härteprüfmaschine ZHU/zwicki-Line (links) und Messaufbau des miniaturisierten Drucktests (rechts)

Zum Aufsetzen des Wegmesssystems mussten Stahlringe – angepasst an die jeweilige Stapelhöhe t_0 – hergestellt werden. Diese umschlossen Proben und Hartmetallzylinder, welche sich wiederum auf einer AlMg-Platte mit einem kleinen Sockel befanden (Abb. 7.22).

²⁹ Durch das Heranziehen der Rückentlastungskurve sollten Einflüsse durch Reibung und plastisches Fließen minimiert und somit die Charakterisierung einer ausschließlich elastischen Verformung gewährleistet werden.



Abb. 7.22: Unterlage mit Sockel, Stahlring, Hartmetall-Zylinder, WDS-Proben und Eindringkörper (Stahl-Kugel \varnothing 5 mm)

7.2.2 Durchführung

Als Messgerät diente die universelle Härteprüfmaschine ZHU/zwicky-Line (Prüfkraftbereich: 5–2500 N) ausgestattet mit einer optischen Ergänzungseinheit (Abb. 7.21 links). Hiermit war es möglich, den Brinell-Indenter im Mittelpunkt der Zylinderkreisfläche, gekennzeichnet durch ein eingraviertes Markierungskreuz, aufzusetzen. Die Versuche wurden kraftgesteuert mit 25 N/s bis 900 N und zurück gefahren. Zwischen 900 und 800 N wurden Anstiegsgeraden an die Entlastungskurven angepasst. Bei Probendurchmessern D_s um 5 mm entspricht dies Druckbelastungen zwischen 40 und 45 MPa. Die Wegauflösung war $0,02 \mu\text{m}$. Zunächst erfolgte die Steifigkeitsbestimmung ohne zwischengeschaltete Probe (m_a), anschließend wurden die eigentlichen Versuche durchgeführt (Abb. 7.23).

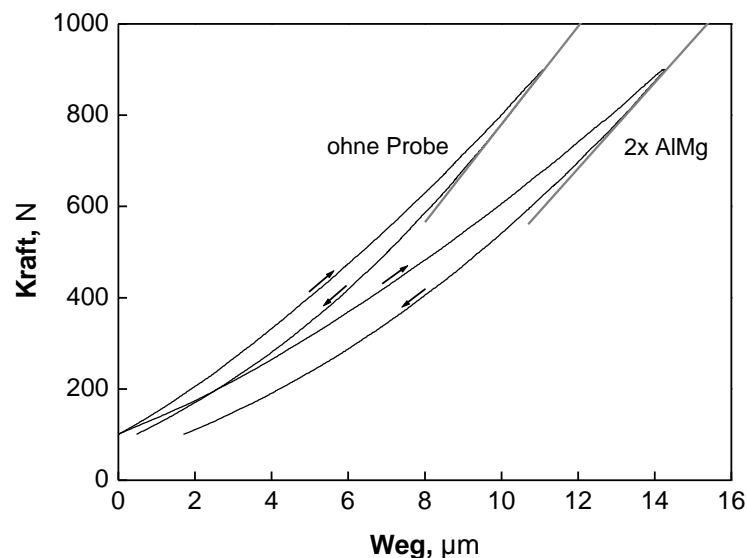


Abb. 7.23: Messkurven der MCT-Achsensteifigkeit und Validierung mit zwei scheibchenförmigen gestapelten Proben aus AlMg-Legierung

7.2.3 Validierung

Die Validierung des Verfahrens erfolgte mit Proben aus einer AlMg-Legierung, sowohl einzeln als auch gestapelt (Tab. 7.4).

Tab. 7.4: E-Modul der Modellmaterialien und Ergebnisse der Validierung

Probe	m_a N/mm	m_s N/mm	Dicke t_0 , mm	Durchmesser D_s , mm	E-Modul E , GPa
AlMg	107173	92173	1,89	5	63,4
2× AlMg	107173	93950	0,86 + 0,86	4,98	67,2

Bei einem angenommenen E-Modul von ca. 70 GPa [255] werden die Steifigkeiten um bis zu 10 % unterschätzt. Dies lässt sich mit Abweichungen in der Planparallelität der Probenflächen erklären, wodurch kein vollständiger Kontakt zustande kommt.

7.2.4 Fazit

Das Verfahren besitzt das Potential die (Druck-)Steifigkeit von Schichten in Dickenrichtung mit guter Genauigkeit (~10%) zu bestimmen. Die hierbei maximal notwendigen Spannungen betragen etwa 40–45 MPa. Aufgrund der geringen Anzahl an durchgeführten Versuchen erübrigt sich eine detaillierte Fehlerdiskussion. Prinzipiell werden jedoch hohe Anforderung an Oberflächengüte, Ebenheit und Parallelität der Druckflächen gestellt. Ein Stapeln von Einzelproben zur Erzielung eines größeren Messweges ist möglich.

Als nächster Schritt wäre eine Belastung mit verschiedenen Maximalkräften im Bereich 700–1000 N erfolgt, um den Einfluss auf das Messergebnis zu evaluieren. Dies konnte jedoch aufgrund fehlender Verfügbarkeit des Messgeräts nicht mehr durchgeführt werden.



8 Ergebnisse und Diskussion

Mit den vorgestellten Charakterisierungsmethoden wurden die mechanischen Eigenschaften E , G_{lc} und K_{lc}^{\perp}/E^{\perp} plasmagespritzter 7-8YSZ-WDS in Abhängigkeit der thermischen Belastungshistorie (Auslagerungszeit, -temperatur, Dehnungszustand) und – soweit möglich – der Orientierung zur Spritzrichtung gemessen. Im Folgenden sollen die Ergebnisse dargestellt und diskutiert werden (Abschnitte 8.2 und 8.3).

Ferner wird für die Eigenschaftsänderung die durch den erzwungenen Sinterzustand hervorgerufene Änderung der Aktivierungsenergie bestimmt (Abschnitt 8.2.2). Anhand der äquivalenten Betrachtung von Auslagerungsdauer und -temperatur mittels des Zeit-Temperatur-Parameters (ZTP) nach Holloman/Jaffe (Masterkurven) kann eine Eigenschaftsprognose für eine real belastete Brennkammerkomponente vorgenommen werden (Abschnitt 8.4). Entsprechende Resultate werden mit experimentellen Werten verglichen. Abschließend erfolgt eine einfache, energetische 'fail-safe'-Betrachtung für eine Beispielbeanspruchung und verschiedene Schichtdicken (Abschnitt 8.5).

8.1 Zeit-Temperatur-Äquivalenz nach Holloman/Jaffe

Für die Eigenschaftsvorhersage ist die Verfügbarkeit eines die Temperatur T und Dauer t einer HT-Belastung äquivalent beschreibenden Parameters von großem Nutzen. Eigenschaftswerte, die in Abhängigkeit unterschiedlicher thermischer Probenvorbelastungen ermittelt wurden, können hiermit universell, d. h. entsprechend ihrer thermischen Lasthistorie, zu einer Masterkurve aufgetragen werden. Dies ermöglicht u. a. eine Simulation langer Expositionszeiten. In der ingenieurwissenschaftlichen Praxis sind hierfür je nach Anwendung und Materialklasse empirische Beziehungen und Parameter verfügbar [196] [197] [198].

In der vorliegenden Arbeit findet der von Holloman und Jaffe³⁰ [199] erstmals für das Tempern von Metallen genutzte, nicht einheitenkonsistente Zeit-Temperatur-Zusammenhang

$$T_1(\ln(t_1) + C) = T_2(\ln(t_2) + C) = \text{konst.} \quad (8.1)$$

Verwendung. Dieser ist zur einparametrischen Beschreibung des sekundären Kriechens metallischer Konstruktionswerkstoffe populär geworden [200]. Im folgenden Abschnitt wird geprüft, ob aus mehreren Schwindungskurven freistehend gesinterter APS-YSZ-Proben eine Masterkurve konstruiert werden kann.

³⁰ J. Herbert Hollomon (1919–1985) und Leonard David Jaffe

8.1.1 Quasiisotherme Schwindung

In einem Schubstangendilatometer des Typs DIL 402 C (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb) erfolgten Schwindungsmessungen der Charge G2. Hierfür wurde im Anschluss an die Kalibrierung mit einem Al_2O_3 -Standard jeweils eine $10 \times 10 \times 0,6 \text{ mm}^3$ große Probe mit 10 K/min aufgeheizt und anschließend für mehrere Stunden unter atmosphärischen Bedingungen isotherm gesintert (Tab. 8.1). Bei 2 mm Stempelinnen- bzw. 4 mm -außendurchmesser (Hohlzylinder) sowie einer Anpresskraft von 30 cN ergab sich dabei eine maximale Druckspannung von $0,25 \text{ N/mm}^2$ (0,3 N auf ca. $2 \times 0,6 \text{ mm}^2$). Da oberhalb ca. 950°C bereits Sinterphänomene auftreten, wird zwischen dieser und der Haltetemperatur bereits ein spürbarer Anteil der Gesamtschwindung generiert, der jedoch bei alleiniger Betrachtung des isothermen Abschnittes nicht erfasst werden kann.

Tab. 8.1: Temperaturen und Zeiten der vier Dilatometermessungen (G2)

Sintertemperatur T_{max} , °C	isotherme Sinterdauer, h	Aufheizzeit: $950^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{max}}$, min
1250	80	30
1300	35	35
1350	20	40
1400	10	45

Für die Erzeugung vollständiger, quasiisothermer Schwindungskurven ist es daher notwendig, diesen Aufheizbeitrag zu ermitteln und eine entsprechende zusätzliche Sinterdauer abzuleiten. Dies gelingt beispielsweise, indem die Ausdehnungskurve ab dem Zeitpunkt des Überschreitens der $\sim 950^\circ\text{C}$ -Marke bis zum Erreichen der Sintertemperatur linear fortgesetzt wird. Der dortige (theoretische) Dehnungswert bildet das Nullniveau der „quasiisothermen“ Schwindungskurve $\varepsilon'(t')$, deren Startpunkt ($t' = 0$, $\varepsilon' = 0$) mittels Rückwärtsextrapolation der isothermen Messdaten – z. B. anhand einer Exponentialfunktion – gewonnen wird (Abb. 8.1). Es ergibt sich ein zusätzliches isothermes Zeitintervall, in welchem die Probe bei sprunghafter Temperaturerhöhung auf Sintertemperatur um den Beitrag der Aufheizperiode geschwunden wäre. Anhand dieser Prozedur können quasiisotherme Schwindungskurven konstruiert werden (Abb. 8.2 links).

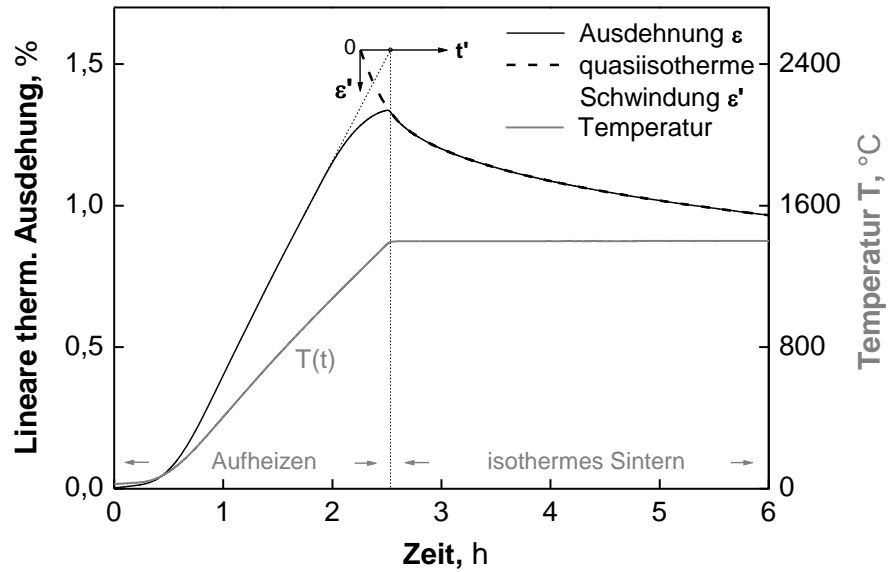


Abb. 8.1: Konstruktion der quasiisothermen Schwindungskurven aus Dilatometerdaten

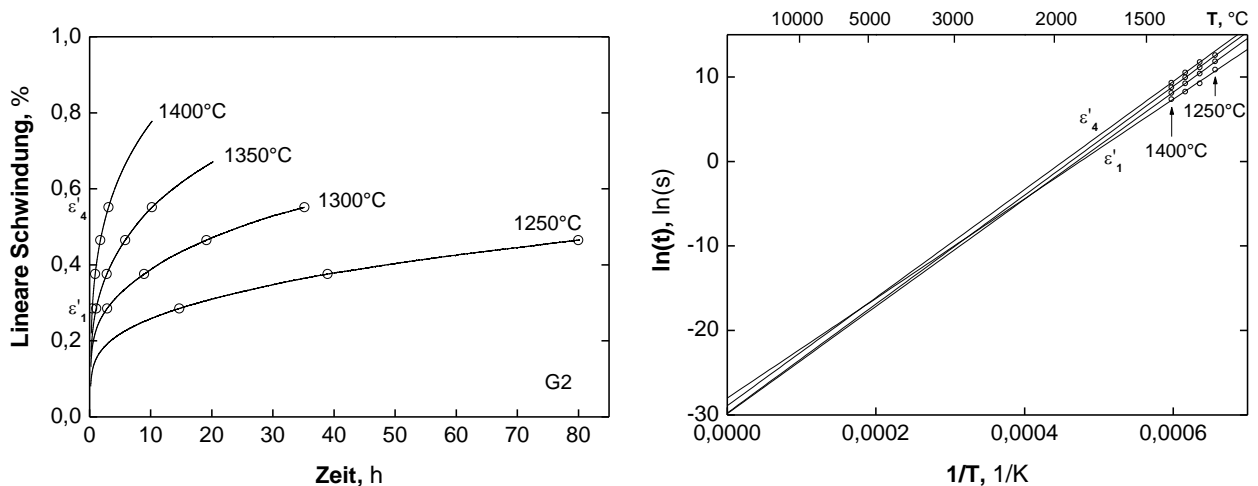


Abb. 8.2: Quasiisotherme Schwindungskurven von APS-YSZ (links) einschließlich der Messpunkte für die Extrapolation der Konstanten C (rechts)

Es soll nun geprüft werden, ob (8.1) für die Sinterschwindung der untersuchten WDS-Proben Gültigkeit besitzt. Hierzu wird die Gleichung in

$$\ln(t) = -C + \frac{1}{T} \cdot \text{const.} \quad (8.2)$$

umgeformt und die logarithmierten Sinterzeiten in Sekunden für feste Schwindungswerte über dem Reziproken der absoluten Temperatur aufgetragen. Die Extrapolation zu $1/T = 0$ ergibt die Hollomon-Jaffe-Konstante C . Abb. 8.2 zeigt rechts das Ergebnis dieser Prozedur für die markieren Werte im nebenstehenden Diagramm. Ein Wert von $C \approx 30$ kann abgelesen und die quasiisothermen Schwindungskurven über $T(\ln(t)+30)$ aufgetragen werden (Abb. 8.3).

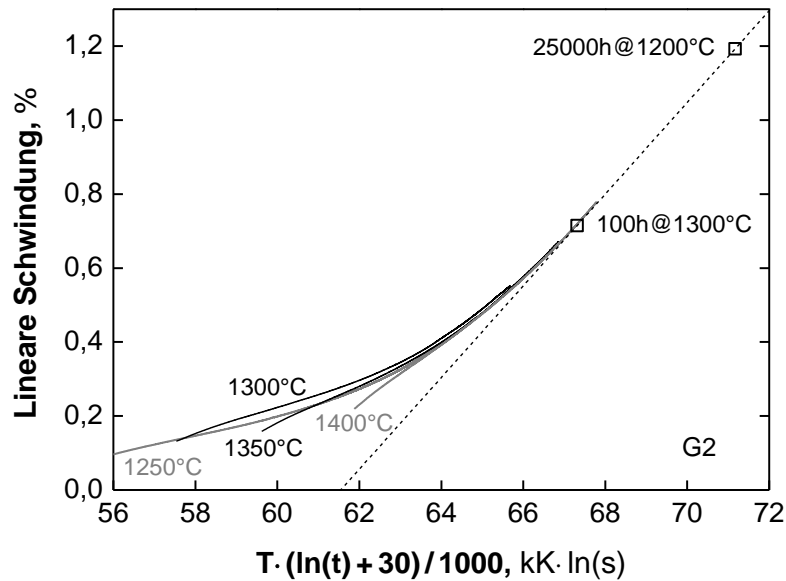


Abb. 8.3: Schwindungsmasterkurve und Extrapolation

Gemäß

$$T_1(\ln(t_1) + 30) = T_2(\ln(t_2) + 30) = \text{const.} \equiv f(\varepsilon') \quad (8.3)$$

entsteht eine Masterkurve und eine Extrapolation zu langen Sinterzeiten wie z. B. die für WDS in stationären GT geforderten 25000 h scheint möglich. Würde die Zeit in Stunden eingesetzt, so resultierte ein Parameter $C \approx 38$ ($30 + \ln(3600)$).

Der hier ermittelte Zahlenwert für C wurde ebenfalls von Eaton et al. [201] für die im Laborofen stattfindende Schwindung plasmagespritzter vollstabilisierter Zirkonoxidkörper (20 Gew.% Y_2O_3) bestimmt.

8.1.2 Korrelation mit der Dichte und dem E-Modul

Es stellt sich die Frage, ob die mechanischen Eigenschaften mit der Schwindung korrelieren und somit der oben ermittelte Wert der Konstanten C ebenfalls auf diese angewendet werden kann. Hierzu dient ein Blick auf den E-Modul eines porösen Materials. Aus theoretischen und experimentellen Eigenschafts-Porositäts-Untersuchungen [202] ist bekannt, dass der Kennwert für niedrige Porositätswerte P (z. B. 10 %) mit der relativen Dichte $\rho_r = 1 - P$ näherungsweise im linearen Zusammenhang steht. Abb. 8.4 zeigt hierzu verschiedene numerische und experimentelle Literaturangaben, speziell zu Keramiken bzw. stabilisiertem Zirkonoxid.

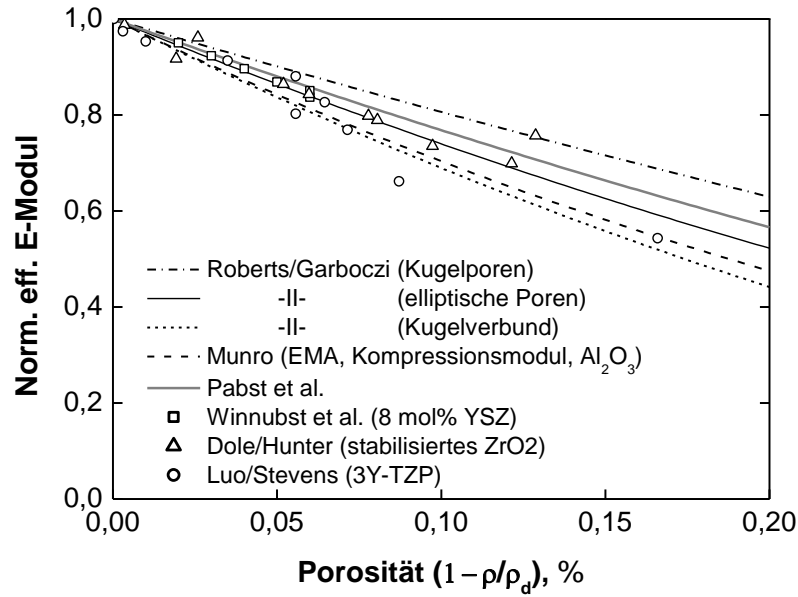


Abb. 8.4: Relativer E-Modul in Abhängigkeit der Porosität [203] - [208]. Die Werte wurden auf den in der jeweiligen Referenz angegebenen E-Modul-Wert des dichten Materials normiert.

Im isotropen Fall berechnet sich die relative Dichte aus der linearen Schwindung ε' gemäß

$$\rho_r(\varepsilon') = \frac{\rho(\varepsilon')}{\rho_d} = \frac{\rho_0}{\rho_d} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon')^3} \quad (8.4)$$

wobei ρ_d die Dichte des porenfreien Materials und ρ_0 die Dichte zu Beginn des Sinterns bezeichnet. Resultierende Ecken- bzw. Kantenabrundungen sind vernachlässigbar.

Für kleine Schwindungen ($\varepsilon' < 0,01$) gibt die Linearisierung der Form

$$\rho_r(\varepsilon') = \frac{\rho(\varepsilon')}{\rho_d} \approx \frac{\rho_0}{\rho_d} (1 + 3\varepsilon') \quad (8.5)$$

den Zusammenhang (8.4) näherungsweise wieder (Abb. 8.5).

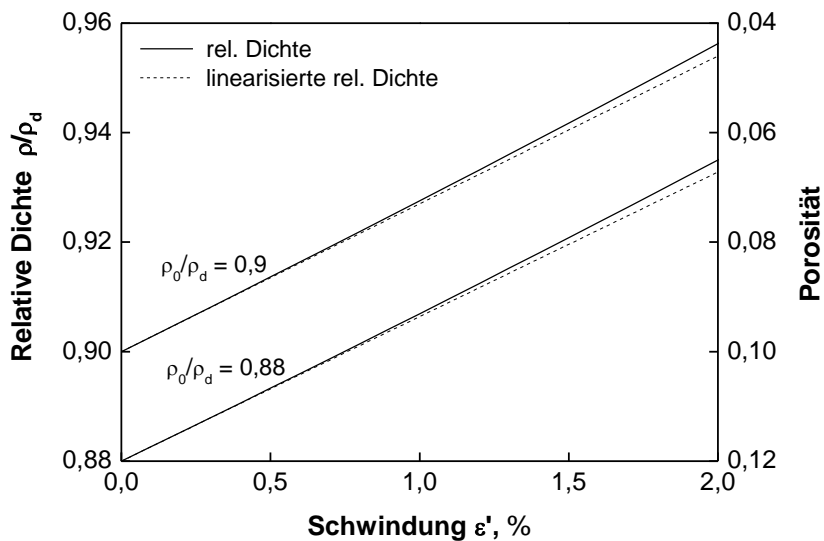


Abb. 8.5: Relative Dichte bzw. Porosität in Abhängigkeit der lin. Schwindung (isotroper Fall)

Somit kann bei kleinen Schwindungen und niedrigen Porositäten von einer annähernd linearen Beziehung zwischen Schwindung und eff. Elastizitätsmodul ausgegangen werden. Basierend auf der Annahme der Übertragbarkeit soll der Zeit-Temperatur-Parameter (ZTP) nach (8.3) somit auch für weitere mechanische Eigenschaften (G_{Ic} , K_{Ic}) verwendet werden.

8.2 Horizontaleigenschaften

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit standen mehrere Chargen APS-YSZ-Produktionsschichten zur Verfügung. Diese waren, wie in Kap. 0 beschrieben, entweder auf Graphit (Chargen „G“), vollstabilisiertem YSZ („F“) oder Magnesiumoxid („M“) gespritzt und vor oder nach einer Auslagerung abgelöst worden. Die Wahl der Substratkeramik ermöglichte es, zwei unterschiedliche, der Schicht aufgeprägte Dehnungszustände während der HT-Behandlung einzustellen, wodurch der Einfluss auf die (bruch-)mechanischen Eigenschaften untersucht werden konnte.

8.2.1 Planarer E-Modul

Die über 3PCB ermittelten Ergebnisse des planaren E-Moduls nach freistehender Auslagerung sind in Abb. 8.6 aufgetragen. Wie oben angekündigt, wurde hierbei die Darstellung über den Holloman-Jaffe-Parameter gewählt. Für WDS konnte auf diese Weise bereits die Zeit-Temperatur-Abhängigkeit der WLF [13] [78] [201] [209] [210] [211] [212] sowie die der Schwindung [201] und der Porosität [209] beschrieben werden. Für die Konstante C wird der in den durchgeführten Schwindungsexperimenten (Abschnitt 8.1.1) ermittelte Wert von $C = 30$ verwendet.

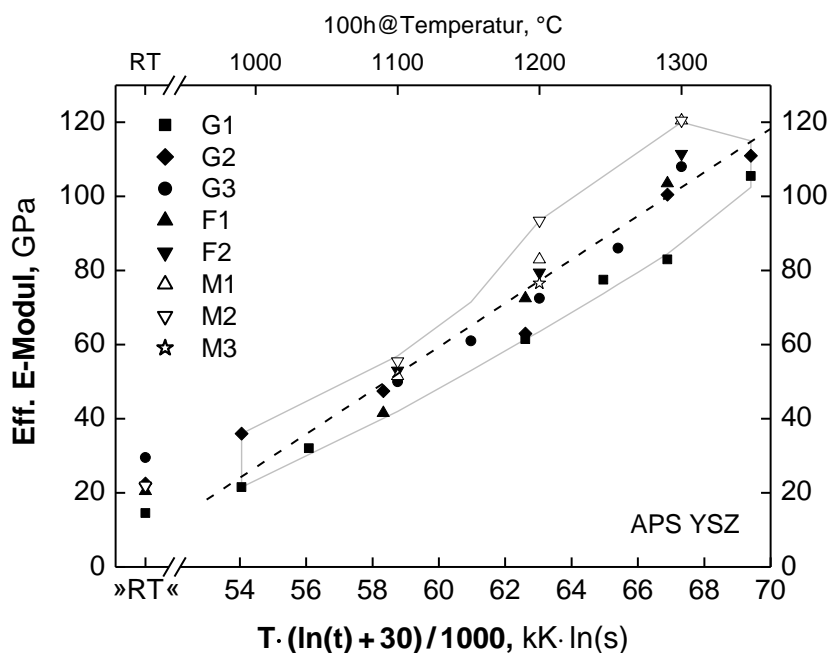


Abb. 8.6: Eff. E-Modul von freistehend für 100 h und 500 h ausgelagerten Proben, aufgetragen über dem ZTP

Je nach Charge und thermischer Vorbelastung ergab sich eine Steifigkeitssteigerung innerhalb des Wertebereichs von 15–120 GPa, wobei eine bemerkenswerte Kohärenz der Messwerte mit einer linearen Funktion besteht (Abb. 8.6). Die Darstellung einiger ausgewählter Eigenschaftsverläufe über der Zeit (Abb. 8.7) macht zudem deutlich, dass auch nach 100 h die Erhöhung der Steifigkeit infolge der Sintervorgänge moderat bis zu einem physikalischen Grenzwert (s. unten im Abschnitt 'Gezwungene Auslagerung') voranschreitet. Der Befund steht im Widerspruch zu einer früheren Arbeit von Choi et al. [114], nach der die E-Modul-Änderung im genannten Zeitraum im Wesentlichen als abgeschlossen gilt.

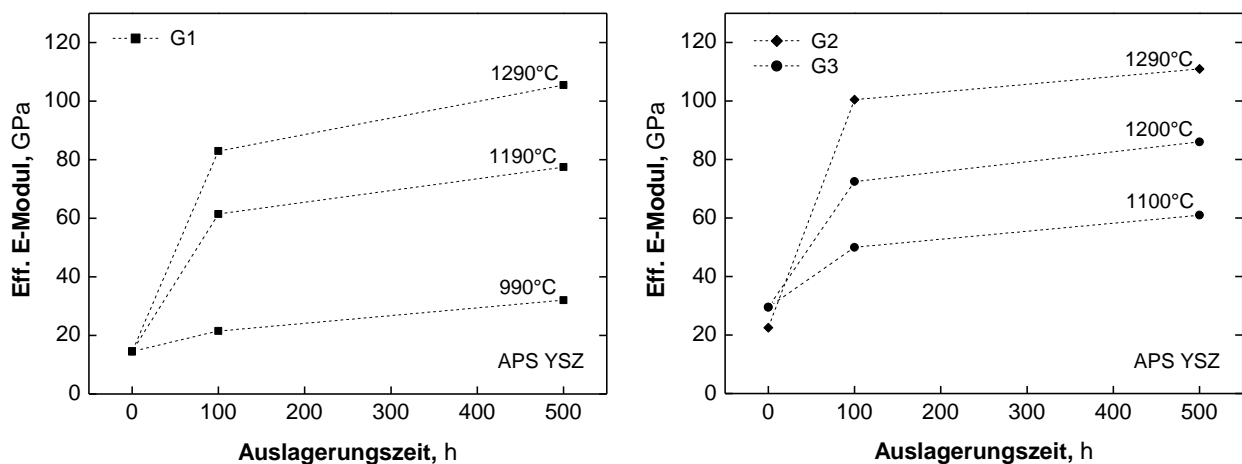


Abb. 8.7: E-Modul verschiedener APS-YSZ-Chargen nach Auslagerung für 0, 100 und 500 h

Literaturvergleich freistehende Auslagerung

Für nicht oder freistehend ausgelagerte Schichten sind in der Literatur abhängig vom jeweils angewendeten Messverfahren und der untersuchten Schichtart eine Reihe von Vergleichsdaten verfügbar. Eine Zusammenstellung ermittelter Steifigkeiten dicker Schichten im Spritzzustand zeigt Abb. 8.8.

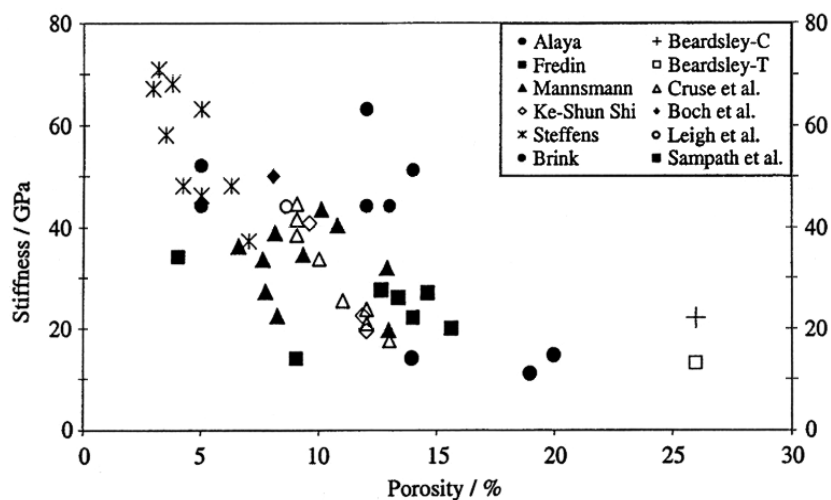


Abb. 8.8: Steifigkeit von WDS als Funktion der Porosität (dicke, freistehende YSZ-Schichten aus verschiedenen Spritzquellen) [213]

Im Folgenden werden lediglich Werte aus Quellen betrachtet, in denen an APS-Schichten mit 10–12 % Porosität für den Spritzzustand ein E-Modul zwischen ca. 13–30 GPa bestimmt wurde (Tab. 8.2). Über- oder Unterschreitungen dieser Grenzen lassen ein systematisch fehlerbehaftetes Messverfahren oder eine zu starke Abweichung von der Materialbeschaffenheit der hier untersuchten Schichten vermuten.

Tab. 8.2: Angaben zu den E-Modul-Literaturreferenzen

Referenz	Spritzdicke, mm	Messverfahren	Auslagerungstemp., °C
Ahrens04 [125]	0,5	3P-Biegung	1200
Choi [114]	6	Uniaxialer Druck	1316
Paul10 [129]	ca. 0,2–0,5	4P-Biegung	1200, 1400
Dwivedi [105]	ca. 0,8	Mikro-Eindringprüfung	1200

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse liegen quantitativ etwa 20–30% über den betrachteten Literaturwerten (Abb. 8.9). Zwar nehmen die absoluten Abweichungen tendenziell mit stärkerer thermischer Belastung (größerer ZTP) zu, das Verhältnis bleibt jedoch erhalten. Der gefundene Zeit-Temperatur-Zusammenhang wird somit prinzipiell bestätigt.

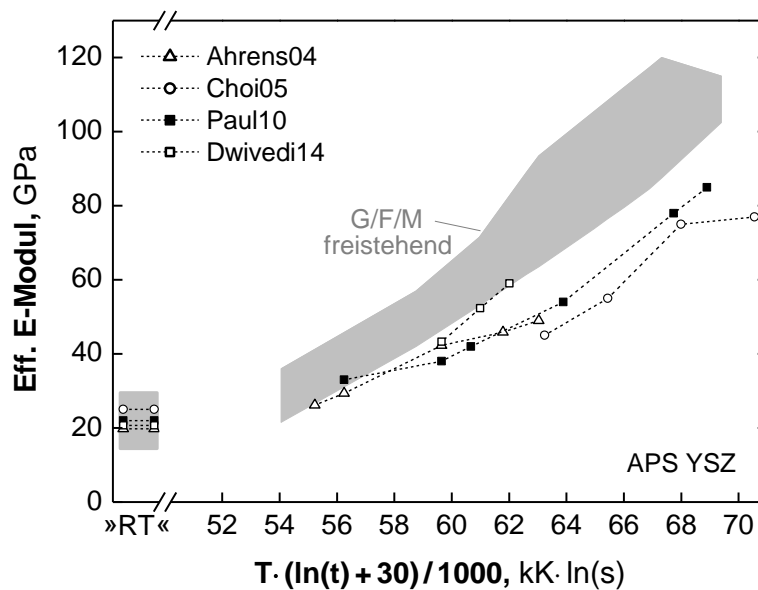


Abb. 8.9: Literaturvergleich der eff. planaren E-Modulwerte

Gezwungene Auslagerung

Die auf den keramischen Substraten haftend ausgelagerten Schichten weisen geringere effektive laterale Steifigkeiten als die freistehend gesinterten Proben auf (Abb. 8.10). Das Verhältnis beträgt bei Schichten auf F-YSZ (0 % Differenzdehnung zu APS YSZ) i. d. R. 80–84 % und bei Proben auf MgO 37–63 % ($\Delta\epsilon \approx +0,3$ bis $0,4$ %). Bei Letzteren ist mit höherer Auslagerungstemperatur eine relative Annäherung an die Schichtsteifigkeiten nach freistehender WB erkennbar.

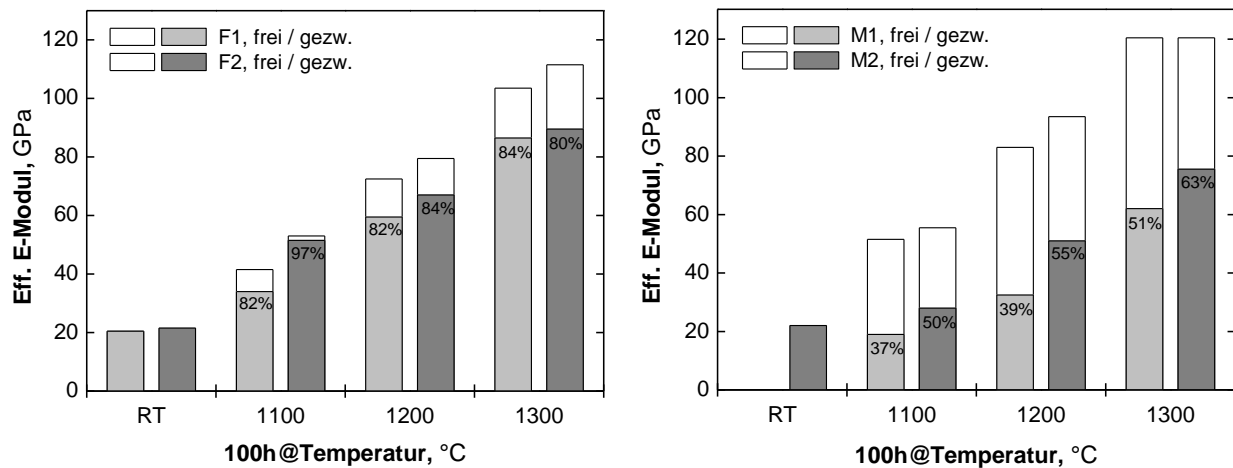


Abb. 8.10: E-Modulwerte der gezwungen auf F-YSZ (F) und MgO (M) ausgelagerten WDS. Die Auslagerungstemperaturen von F1 waren ca. 10°C geringer als im Diagramm angegeben.

Die ermittelten Ergebnisse (isotherme Sinterdauer: 100 h) können wiederum, ergänzt durch die 500-h-Werte, universell über dem ZTP aufgetragen werden (Abb. 8.11). Ab einer thermischen Mindestbelastung zeichnen sich wie zuvor in Abb. 8.6 lineare Verläufe ab.

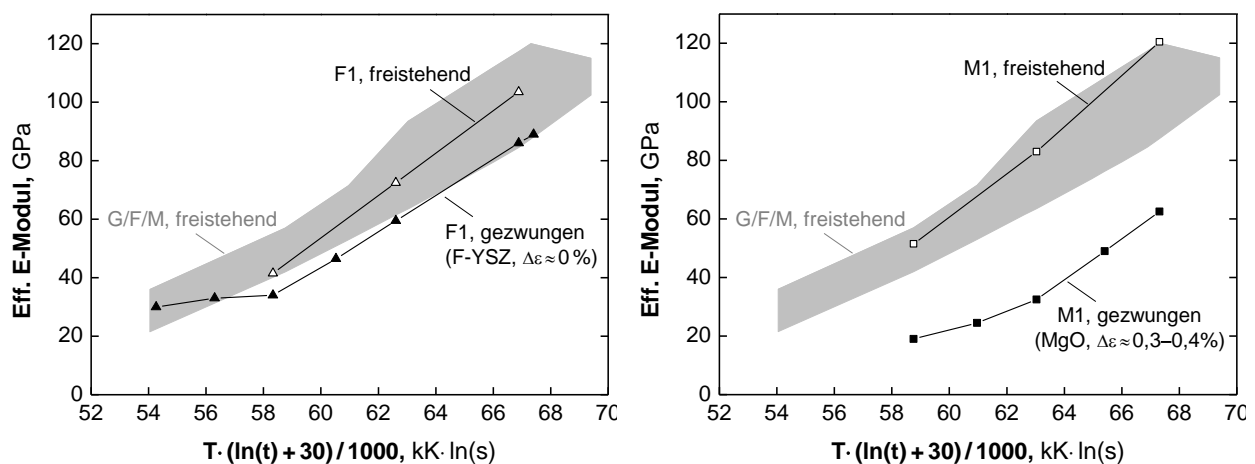


Abb. 8.11: Eff. E-Modulwerte nach gezwungener Auslagerung über dem ZTP

Es ist jedoch anzunehmen, dass die Geraden lediglich den mittleren Teil eines sigmoidförmigen Zusammenhangs darstellen. Aus physikalischer Sicht wird jenseits der Randbereiche ein konvergierendes Verhalten gegen einen unteren bzw. oberen Grenzwert erwartet. Als untere Schranke kann der in vielen Veröffentlichungen (z. B. Abb. 8.9) ermittelte und in dieser Arbeit bestätigte Wert des Spritzzustandes von ca. 20 GPa für 7-8YSZ mit 10–12-prozentiger Porosität betrachtet werden.

Zur Abschätzung der oberen horizontalen Asymptote nützt eine Betrachtung der Elastizitäts-Porositäts-Korrelationen in Abb. 8.4. Aufgrund der geringen Schwindungen (Abb. 8.5) ist lediglich von einer mäßigen Verkleinerung des Porenvolumens auszugehen, weshalb auch bei gesinterten Schichten Porositätswerte um 10 Prozent vorhanden sind (10–12 % in [129], dort lediglich Änderung der Porengrößenverteilung).

Betrachtet man diesbezüglich erneut Abb. 8.4, so kann mit Kenntnis des E-Moduls für das dichte Material (ca. 205 GPa) auf eine maximal mögliche eff. Schichtsteifigkeit von ca. 145 GPa (= 71 %) geschlossen werden. Dieser Zustand würde sich über Mechanismen wie Oberflächen-, Volumen- und evtl. auch Korngrenzendiffusion sowie den Transport über die Gasphase (Abb. 8.14) einstellen und mit einer Versinterung des gesamten Rissnetzwerkes sowie der Ausbildung ellipsenförmiger Poren im Werkstoffgefüge verbunden sein. Da jedoch hinsichtlich der Phasenstabilität Temperaturen oberhalb 1250°C als kritisch anzusehen sind, wären mit dem Erreichen der beschriebenen Gefügestruktur sehr lange Expositionszeiten verbunden.

Die horizontale Verschiebung des Steifigkeitsanstieges (Abb. 8.11) ist abhängig vom aufgeprägten Dehnungszustand. Infolge einer reinen Schwindungshemmung ($\Delta\varepsilon = 0$) wird eine thermische Mehrbelastung von ca. 1,8 kK·ln(s) benötigt um das Niveau der freistehenden Sinterung zu erreichen. Bei einer zusätzlich aufgebrachten Zugdehnung von $\Delta\varepsilon = 0,3\text{--}0,4\%$ beträgt diese ca. 7 kK·ln(s). Die Umrechnung in eine Temperaturdifferenz ergibt für eine Sinterzeit von 1000 h notwendige Temperaturerhöhungen von etwa 40 K bzw. 155 K. Diese Effekte können jedoch erst bei Sintertemperaturen ab ca. 1100°C beobachtet werden, weshalb von der Notwendigkeit einer thermischen Aktivierung auszugehen ist.

Hier nicht gezeigt sind Ergebnisse der Chargen F2 und M2 nach gezwungener Auslagerung über 500 h. Diese liegen nur geringfügig höher als die jeweiligen 100-h-Werte und bilden somit keinen stetigen Zusammenhang beim Auftragen über dem ZTP mit $C = 30$. Es wird angenommen, dass aufgrund einer niedrigen Porosität und Rissdichte die effektiven lateralen Steifigkeiten bereits nach 100 h ein derart hohes Niveau erreicht hatten, dass längere Sinterdauern nur noch geringe Änderungen hervorrufen konnten. Dieses für die Anwendung sehr nachteilige Verhalten wird als vom Standard abweichend angesehen und bleibt daher hier nur erwähnt. Mit dem 3PCB-Test können solche Unterschiede in der Schichtqualität jedoch gut erfasst werden.

Literaturvergleich gezwungene Auslagerung

Der effektive E-Modul gezwungen ausgelagerter WDS wurde nach Kenntnis des Autors lediglich im Rahmen einer einzigen Publikation untersucht [96]. Da dort jedoch metallische Substrate Verwendung fanden, ist für die angegebenen Auslagerungsniveaus von sehr großen Differenzdehnungen auszugehen, was nicht dem Zustand im realen Einsatz entspricht. Dies erklärt die sehr geringen Werte, welche teilweise sogar unterhalb des Zustandes vor der WB liegen (Abb. 8.12).

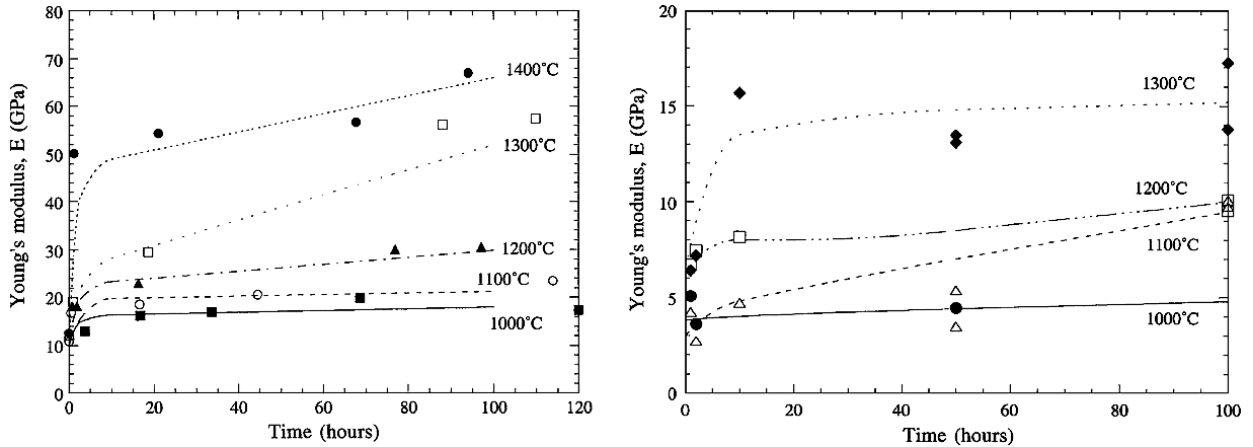


Abb. 8.12: E-Modulwerte ausgelagerter APS-YSZ-Proben ermittelt über einen Cantilever-Biegetest (links: abgelöst vor Auslagerung, rechts: auf dem metall. Substrat haftend) [96]

Eine Verzögerung der für die Steifigkeit relevanten Dichtezunahme infolge eines gezwungenen Zustandes wurde auch von Wang et al. [214] an YSZ-Elektrolytfilmen beobachtet (Abb. 8.13).

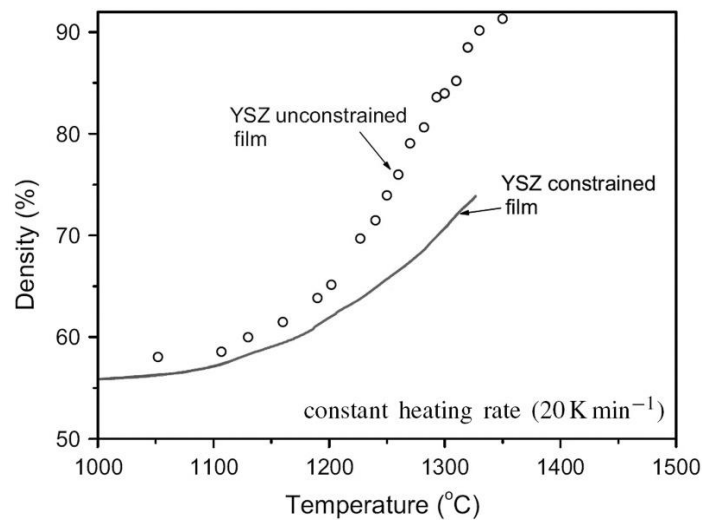


Abb. 8.13: Freistehende und gezwungene ($\Delta\epsilon = 0$) Verdichtung von 10–15 μm dicken YSZ-Elektrolytfilmen (8 mol% Y_2O_3) [214]

8.2.2 Sinter-Aktivierungsenergie

Bei der Sinterverdichtung der YSZ-Keramik spielen verschiedene thermisch aktivierte Diffusionsarten eine Rolle (Abb. 8.14). Zur Quantifizierung der entsprechenden Kinetik dient hier die quasi-isotherme Schwindungsrate $d\epsilon'(t)/dt \equiv \dot{\epsilon}'(t)$, deren Temperaturabhängigkeit durch eine phänomenologische Arrhenius-Beziehung der Form:

$$\dot{\epsilon}' = \dot{\epsilon}'_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (8.6)$$

beschrieben werden soll ($\dot{\epsilon}'_{\infty}$... präexponentieller Faktor, Q ... Aktivierungsenergie, R ... universelle Gaskonstante).

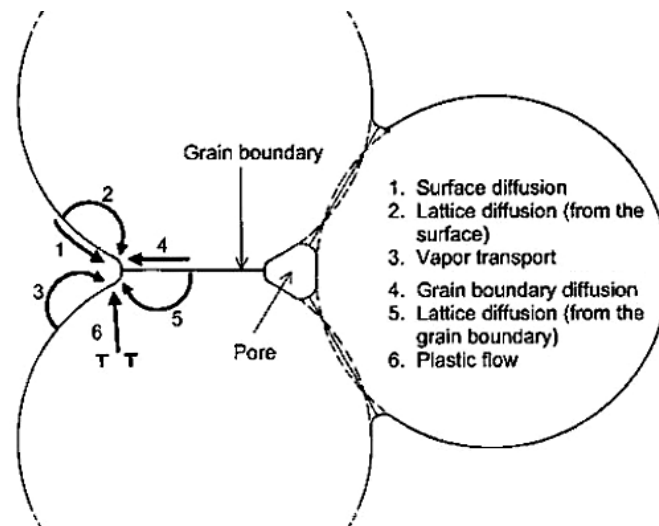


Abb. 8.14: Kugelmodell mit Transportprozessen während des Sinterns [215]
(nur 4.–6. führen zur Zentrumsannäherung/Verdichtung)

Um die als temperaturunabhängig angenommene Aktivierungsenergie Q für den makroskopischen Vorgang der Volumenabnahme zu ermitteln, werden die gewonnenen quasiisothermen Schwindungskurven (Abb. 8.2 links) zunächst differenziert (Abb. 8.15 links). Anschließend erfolgt ein logarithmisches Auftragen der bestimmten Schwindungswerten zugeordneten Raten über der reziproken Temperatur. Die angepassten Geradengleichungen der Form

$$\ln(\dot{\varepsilon}') = \ln(\dot{\varepsilon}'_{\infty}) - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (8.7)$$

liefern schließlich $Q = 548 (\pm 10) \text{ kJ/mol}$ (Abb. 8.15 rechts).

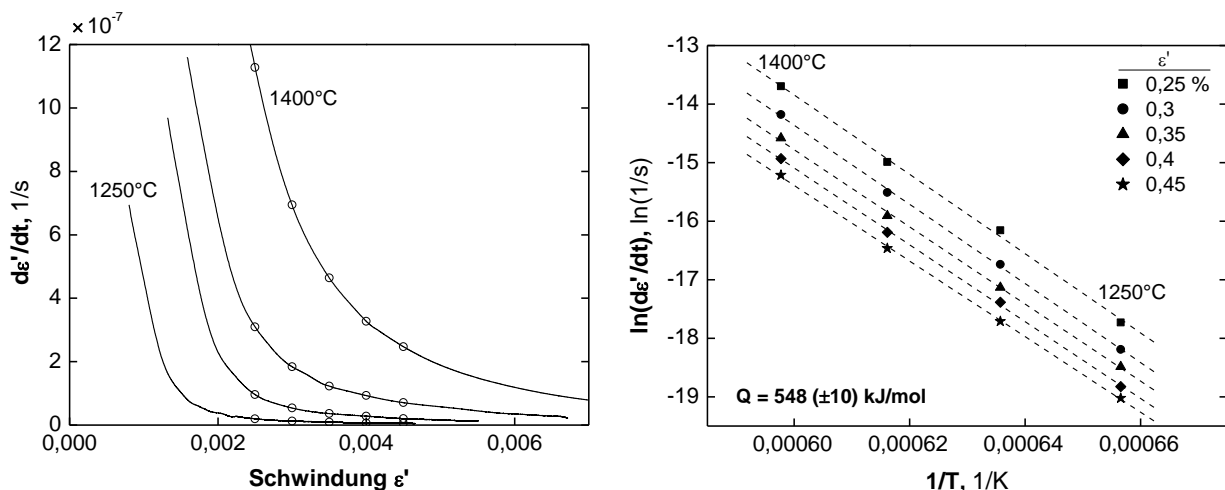


Abb. 8.15: Bestimmung der Aktivierungsenergie des Verdichtungsprozesses mittels direkter Arrhenius-Anpassung

Tab. 8.3 enthält die entsprechenden Einzelwerte. Mit zunehmender Schwindung bzw. Dichte ist eine Tendenz zur Verringerung der Aktivierungsenergie für den Gesamtprozess der Materialkontraktion zu erkennen.

Tab. 8.3: Ergebnisse der Arrhenius-Anpassung

Schwindung, %	$\dot{\varepsilon}'_{\infty}, 10^{10}/s$	$Q, \text{ kJ/mol}$
0,25	43,5	563
0,3	23,9	562
0,35	5,7	548
0,4	3,6	546
0,45	1,4	537

Eine alternative Möglichkeit zur Bestimmung von Q bietet der „Master-Sintering-Curve“-Ansatz (MSC) [198]. Hierbei wird davon ausgegangen, dass der Term

$$\Theta(t, T(t)) \equiv \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt', \quad (8.8)$$

eine Kenngröße beschreibt, die direkt mit den Gefügeveränderungen aufgrund der Sinterverdichtung und folglich mit der relativen Dichte $\rho_r = \rho/\rho_d = 1/P$ korreliert. Voraussetzung ist, dass im Initialstadium Grünkörper gleichartiger Dichte und Pulvercharakteristik vorliegen. Die Beziehung $\rho_r(\Theta)$ bildet schließlich die Sinter-Masterkurve, wobei der Zahlenwert von Q entweder bekannt sein oder empirisch angepasst werden muss.

Unter Annahme einer isotropen Verdichtung³¹ verhalten sich im für WDS typischen Porositätsbereich die mit dem Dilatometer registrierte lineare Schwindung und die Dichte nahezu direkt proportional zueinander (Abb. 8.5). Auf dieser Basis liefert der „MSC“-Ansatz unter Verwendung des oben gewonnenen Wertes eine Masterkurve mit hervorragender Kongruenz der einzelnen isothermen Schwindungsverläufe (Abb. 8.16).

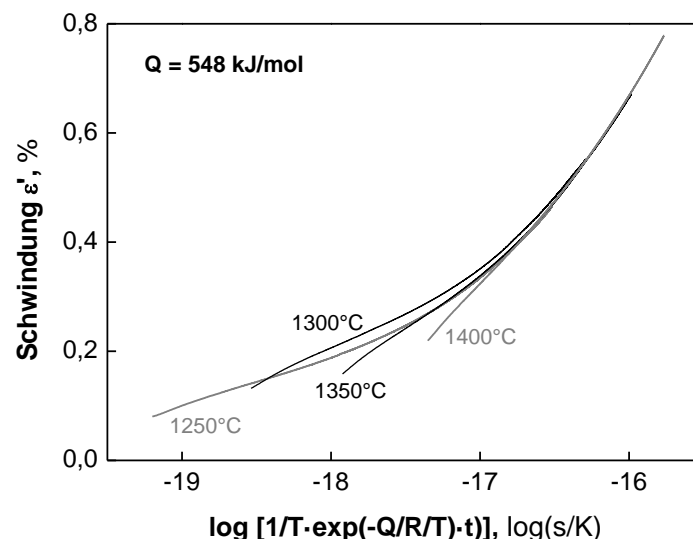


Abb. 8.16: „Master-Sintering-Curve“ (MSC) der quasi-isothermen Schwindungskurven

³¹ Da wegen der loser gebundenen Struktur real von einer stärkeren Verdichtung in Spritzrichtung auszugehen ist, wird die Dichtezunahme bei isotroper Betrachtung prinzipiell unterschätzt. Die globale Aktivierungsenergie ist somit evtl. etwas geringer als hier ermittelt.

Ein geeigneter Literaturvergleich kann mit Sinterergebnissen von YSZ-Pulver-Presslingen, welche im vorgesinterten Zustand relative Dichten um 88 % besitzen, vorgenommen werden. So geben Bernard-Granger und Guizard [216] für ein kommerzielles YSZ-Pulver (5,49 Gew.% Y_2O_3 , 1,93 Gew.% HfO_2 , spezifische OF: $16,4 \text{ m}^2/\text{g}$, Anfangskristallitgröße: 50–100 nm, Agglomeratgröße: 10–80 μm) Aktivierungsenergien zwischen etwa 300 und 600 kJ/mol an (Tab. 8.4).

Tab. 8.4: Aktivierungsenergie für die Verdichtung eines kommerziellen YSZ-Pulvers über der rel. Dichte [216]

Rel. Dichte, %	Q , kJ/mol
87,3	585
88,7	509
89,3	469
90,9	309

Die Autoren bestimmten bei Dichtezunahme somit ebenfalls verringerte Q -Werte. Pouchly et al. fanden für vorgesinterte Presslinge ($\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$, Partikelgröße: 60 nm) hoher Dichte (>93 %) einen Wert von 650 kJ/mol [217]. Kim et al. untersuchten ca. 10 μm dicke 3YSZ-Elektrolyt-Grünschichten (Anwendung: Brennstoffzelle) und erhielten 680 kJ/mol (85 % rel. Dichte) [218].

Für die E-Modul-Zunahme der im Rahmen dieser Arbeit freistehend gesinterten APS-WDS scheint die Aktivierungsenergie mit ca. 500 kJ/mol nur geringfügig niedriger zu sein, als bei der Dilatometerschwindung ermittelt wurde (Abb. 8.17 links – Anpassung nach optischem Eindruck der besten Stetigkeit). Für die in den E-Modul- und K_{IC}/E -Messungen (s. Abschnitt 8.3.2) der gezwungen ausgelagerten Proben festgestellte Veränderung der Prozesskinetik (notwendigen Erhöhung des Temperaturniveaus für eine gleiche Eigenschaftsänderungsrate um ca. 155 K) bedeutete dies eine Erhöhung der Aktivierungsenergie für den Prozess der Steifigkeitserhöhung um max. +12 % (relevanter Temperaturbereich: 1223–1573 K). Im rechtsseitigen Diagramm von Abb. 8.17 wird der Sachverhalt anhand der freistehend und gezwungen ausgelagerten Proben der Charge M1 verdeutlicht – es ergibt sich eine einheitliche Masterkurve. Auf gleiche Weise kann für die F1-Proben eine Q -Steigerung um 3 % (515 kJ/mol) ermittelt werden.

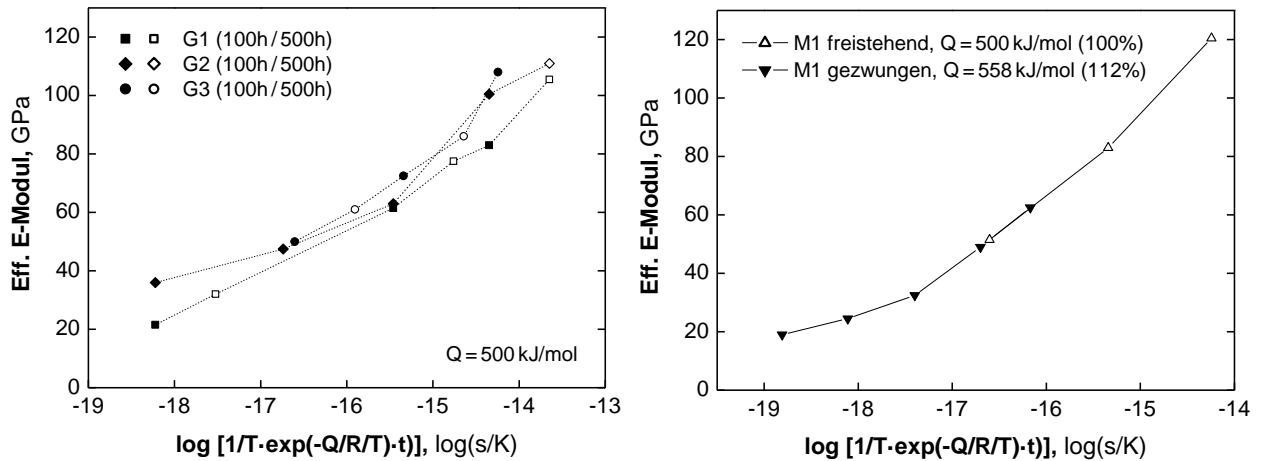


Abb. 8.17: Masterkurven des Prozesses der E-Modul-Erhöhung (links: G1–G3 freistehend; rechts: M1 freistehend/gezwungen) gemäß MSC-Ansatz

Die Sinterzeit, welche bei der aufgeprägten Dehnung des MgO-Substrates für eine dem freistehenden Zustand äquivalenten Eigenschaftsänderung bei der Temperatur T (in K) erforderlich ist, kann über

$$t_{\text{gezw.}} = \exp \left[\left(\frac{T}{T - 155 \text{ K}} \right) (\ln(t_{\text{frei}}) + 30) - 30 \right] \quad (8.9)$$

berechnet werden. Bei 1200°C beträgt diese bspw. ca. 15300 h statt der 100 h (t_{frei}), die bei freistehender Auslagerung nötig wären.

8.2.3 Gefüge und Modellansätze

Anhand der Gefügemorphologie soll nach der Ursache für die unterschiedlichen Eigenschaften der freistehend und gezwungen gesinterten Proben gesucht werden. Bereits ein makroskopischer Blick auf die Schichtoberfläche lässt eine starke Segmentierung (Craquelérisbildung) infolge des Zugdehnungszustandes erkennen (Abb. 8.18).

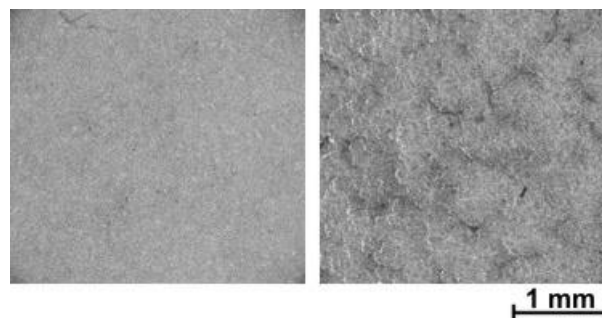


Abb. 8.18: Oberflächen ausgelagerter (100h@1300°C) und geläppter³² WDS-Plättchen (links: freistehend, rechts: gezwungen)

³² Die Proben wurden mit 600er SiC-Pulver (aufgeschlämmt mit Wasser) geläpft. Die Korngröße des Pulvers betrug ca. 3–19 µm.

Die mikroskopischen Gefügebilder aus der Schliffpräparation (Abb. 8.19 bis Abb. 8.21) zeigen nach 100 h bei 1300°C zwar in beiden Fällen eine deutliche Verdichtung, jedoch hat sich bei der auf MgO gezwungen gesinterten Schicht zusätzlich ein vorrangig vertikal orientiertes Rissnetzwerk ausgebildet – gut sichtbar sowohl im Quer- (Abb. 8.20) als auch im Flachschnitt (Abb. 8.21). Bei der auf F-YSZ ausgelagerten Schicht ($\Delta\epsilon \approx 0$, Abb. 8.22) ist hingegen kaum ein Unterschied zum freistehenden Pendant auszumachen.

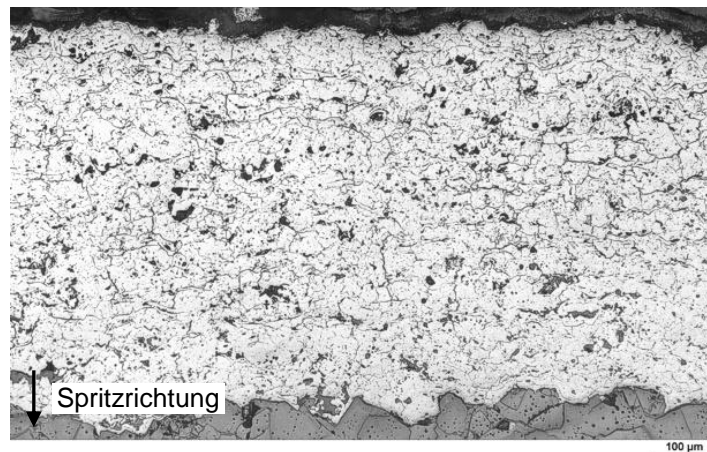


Abb. 8.19: WDS auf MgO im Spritzzustand (M1)

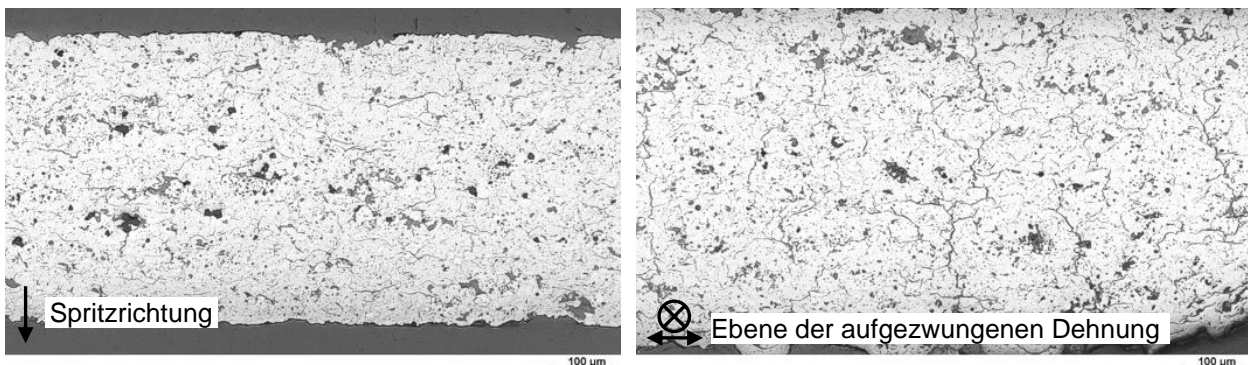


Abb. 8.20: Querschliffe der WDS auf MgO (M1) nach 100h@1300°C
(links freistehend, rechts gezwungen ausgelagert)

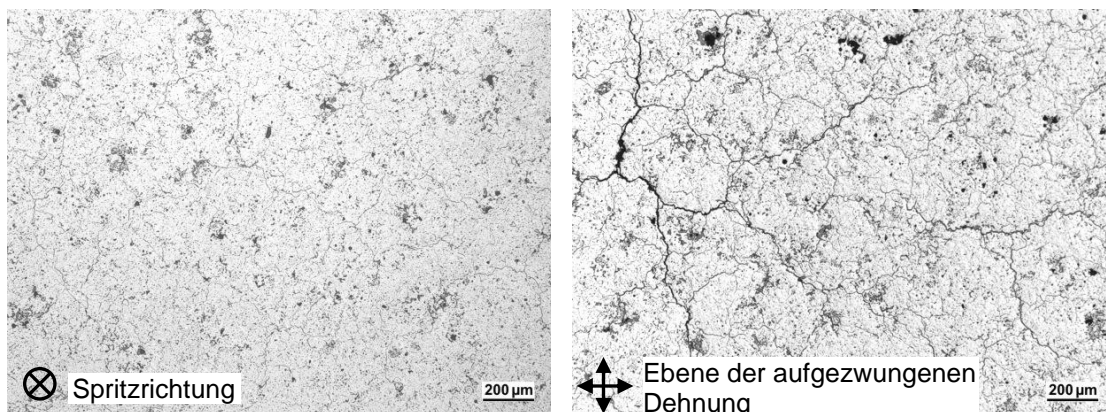


Abb. 8.21: Flachschnitte der WDS auf MgO (M1) nach 100h@1300°C
(links freistehend, rechts gezwungen ausgelagert)

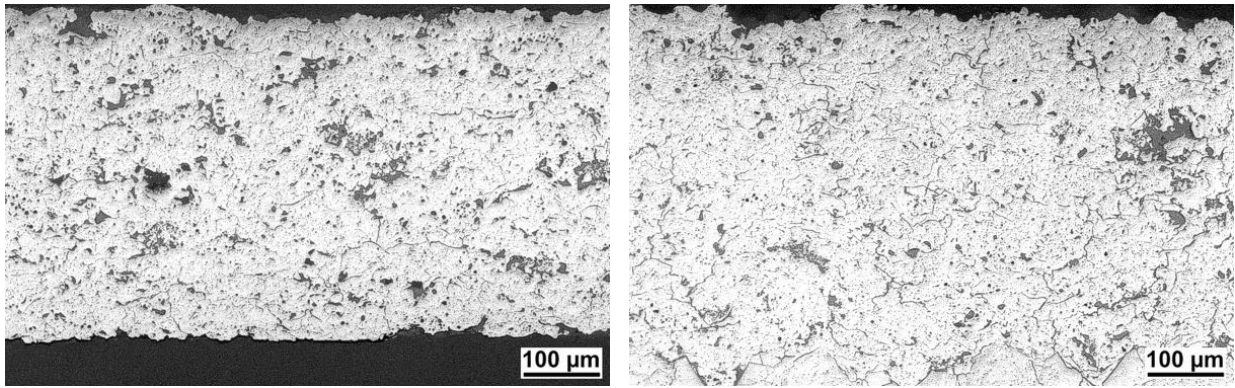


Abb. 8.22: Flachschnitte der WDS auf F-YSZ nach 100h@1300°C
(links freistehend, rechts gezwungen ausgelagert)

Wie können die verringerten lateralen Steifigkeitswerte anhand der Befunde erklärt werden? Es liegt zunächst nah, den maximalen Einfluss einer reinen Porositätsdifferenz abzuschätzen. Verglichen werden soll dabei die größtmögliche Volumenzunahme der gezwungen gesinterten und dabei um zusätzliche 0,4 % gedehnten Schicht mit der freistehend um 0,8 % (Abb. 8.3) linear geschwundenen Probe. Bei identischer Schichtdicke ergibt sich theoretisch eine maximale Volumen- bzw. Porositätsdifferenz von $(1,004)^2 - (0,992)^2 \approx 2,4 \%$. Gemäß Abb. 8.4 reicht diese jedoch allein nicht aus, um die gemessenen Steifigkeitsunterschiede von 37 % und mehr (Abb. 8.10 rechts) zu begründen. Vielmehr muss in einer mikromechanischen Betrachtung die spezielle Form der Porosität (Vertikalrisse) einbezogen werden.

Nach [107] ergibt sich für eine Scheibe aus homogenem isotropen Material, die parallele Risse der einheitlichen Länge $2a$ enthält (Abb. 8.23), senkrecht zur Rissorientierung ein effektiver Elastizitätsmodul von

$$E^* = \frac{E}{1 + 2\pi f} \quad (8.10)$$

mit dem Rissdichteparameter $f = a^2/A$.

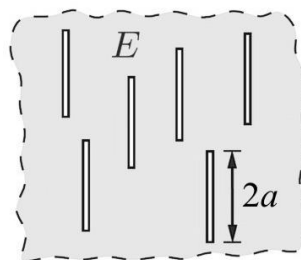


Abb. 8.23: Scheibensegment (Segmentfläche A , E-Modul E)
mit parallelen Rissen gleicher Länge ($2a$)

Aus dem Schliffbild in Abb. 8.21 (Flachschnitt, rechts) kann nun abgeschätzt werden, dass sich ein ca. 0,4 mm langer Riss (Länge $2a$) auf je etwa 0,16 mm² befindet, wodurch $f = 0,25$ und ein $E^*/E = 0,39$ resultiert. Dieser Wert entspricht dem gemessenen Verhältnis der gezwungen bei 1200°C ausgelagerten Schicht zur freistehend gesinterten

Probe der Charge M1. Der Matrix-E-Modul E bezieht sich in dieser Betrachtung auf das poröse, aber als größtenteils rissfrei angenommene Gefüge der freistehend ausgelagerten Schicht.

Eine eher qualitative Erklärung liefert ein einfaches „Ziegelsteinmodell“ (engl. „brick wall model“), welches aus Elementen gleicher Dicke besteht (Abb. 8.24 links). Eine solche Struktur kann aus REM-Gefügebildern plasmagespritzter WDS mit deutlich erkennbaren Fladengrenzen abgeleitet werden (Abb. 8.24 rechts).

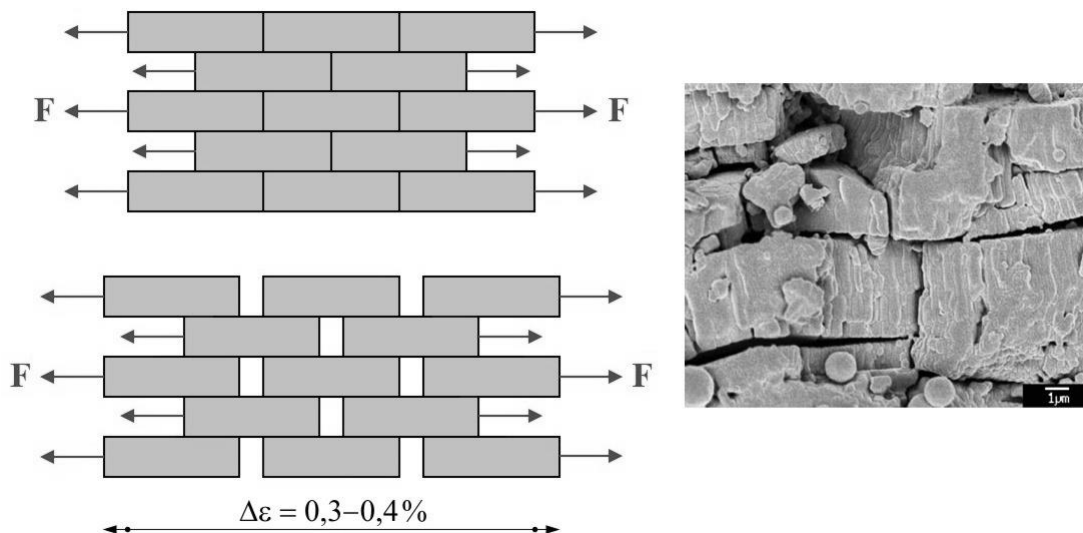


Abb. 8.24: Einfaches „brick-wall“-Modell (links) und Gefügebild [34] (rechts)

Der obere Teil des linken Bildes zeigt den modellhaften Aufbau einer freistehend gesinterten Schicht. Die Elemente sind sowohl horizontal als auch vertikal miteinander verbunden. Bei Kraftangriff ergibt sich als eff. Steifigkeit der E-Modul der „Ziegelsteine“. Durch die zusätzliche Dehnung bis 0,4 % während des gezwungenen Sinterns entstehen vertikal orientierte Zwischenräume, welche den Kontakt und das Versintern in horizontaler Richtung verhindern. Bei lateraler mechanischer Messung erfolgt somit die Übertragung der Kräfte über Scherungen. Die Kontaktfläche ist etwa halbiert, wodurch sich der entsprechende eff. E-Modul im gleichen Maße verringert.

Dagegen ist dieser Effekt bei der Auslagerung auf dem F-YSZ-Substrat, während der keine Differenzdehnung vorliegt, deutlich reduziert. Sinterhalse können sich hier in horizontaler Richtung ausbilden. Da die angenommenen Ziegelsteine zwar schwinden, ihren Mittelpunkt jedoch nicht verändern können, ist die insgesamt ausgebildete Querschnittsfläche im Vergleich zur freistehenden Schicht dennoch kleiner und es wird eine geringfügig reduzierte Steifigkeit gemessen.

8.2.4 Kritische Energiefreisetzungsrate

Die durchgeführten TDCB-Versuche (Kapitel 0) lieferten für freistehend ausgelagerte Proben der Chargen G1–G3 sowie G0/G6 (bei Letzteren zunächst nur „RT-

Auslagerung“) initiale kritische EFR zwischen ca. 30 und 90 J/m² (Abb. 8.26 rechts). Aufgrund der zunehmend stärker ansteigenden Nachgiebigkeitsableitung dC/da (Abb. 6.15) besteht ab $a_0 \approx 21$ mm die Gefahr, die Kennwerte zu unterschätzen. Ursache hierfür sind zum einen eine möglicherweise zu gering bestimmte Anfangskerblänge a_0 , was wegen der oft gewölbten Kerbfront (Abb. 6.16) durchaus vorkommen kann. Zum anderen ist es denkbar, dass wegen anelastischer Effekte die Zunahme von dC/da über a real im noch höheren Maße erfolgt, als aus der FE-Berechnung hervorgeht.

Experimentell konnte eine Tendenz zu geringeren $G_{Ic,i}$ -Werten für größere Anfangskerblängen beobachtet werden (Abb. 8.25, Abb. 8.26). Bei ausreichender Datenmenge wurden daher nur Werte von Proben mit $a_0 < 25$ mm herangezogen.

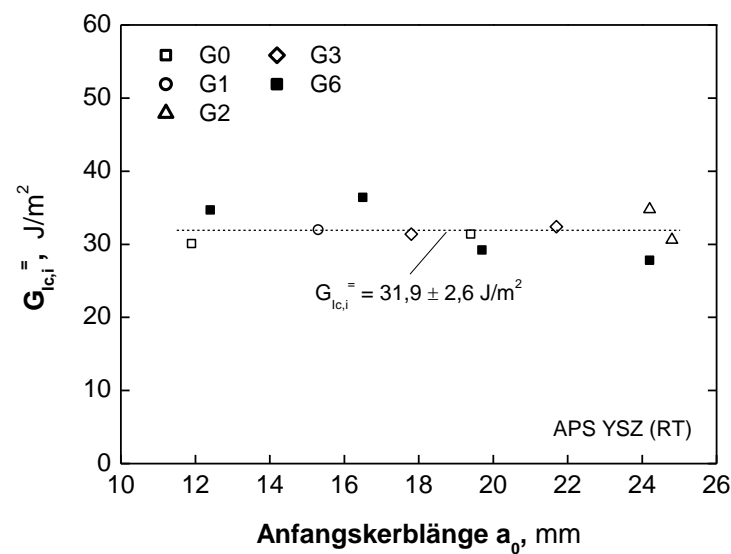


Abb. 8.25: G_{Ic} von APS-YSZ im Spritzzustand bzw. nach „Wärmebehandlung“ bei RT (verschiedene auf Graphit gespritzte Chargen, „G“)

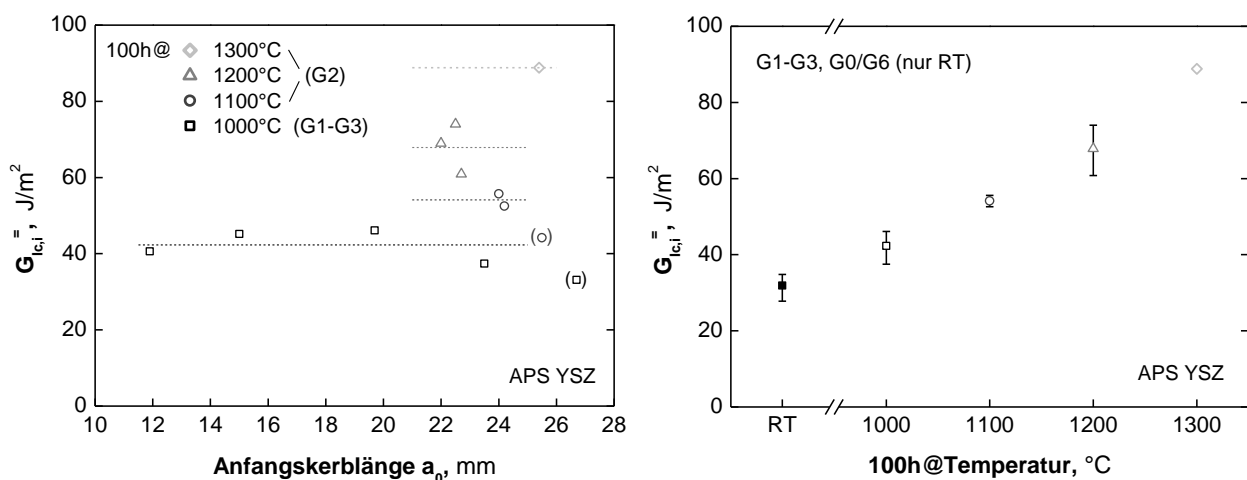


Abb. 8.26: G_{Ic} freistehend ausgelagerter APS-YSZ-Proben

Risswiderstandskurven

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass APS YSZ mit zunehmender Risslänge eine Erhöhung des Risswiderstandes erfährt [41] [139] bzw. [140] [146] [147]. Aufgrund der

Verfügbarkeit des im Abschnitt 6.6.1 beschriebenen Video-Messsystems mit Vergrößerungsoptik (erfassbarer Bildausschnitt bis ca. 2 mm Risslänge) konnte für einige Proben die am Kerbgrund beginnende Risslänge³³ mit der jeweiligen Belastung korreliert werden. Die hieraus ermittelten Änderungen der EFR zeigt Abb. 8.27. Bei einer Risslänge von etwa 2 mm betragen diese für auf „niedrigem“ Temperaturniveau ($\leq 1000^\circ\text{C}$) ausgelagerten Proben etwa 10 J/m^2 , bei Auslagerungstemperaturen oberhalb 1200°C etwa 20 J/m^2 . Nur die 1,2 mm dicke DVC-Probe wies eine noch höhere Risswiderstandsänderung von etwa 30 J/m^2 auf – mit einem signifikanten Anstieg infolge der Ablenkung durch einen Segmentierungsriß (Abb. 8.28). Im hier betrachteten Risslängenbereich konnte keine Sättigung des $G_{\text{IC}}^{\text{=}}$ -Anstieges festgestellt werden. Unsicherheit besteht bezüglich der bereits im Material vorhandenen (intrinsischen) Risslänge, welche bis zu $200 \mu\text{m}$ betragen kann [178] [179]. Gegebenenfalls beginnt die „echte“ Rissverlängerung also erst ab dieser Marke und die R-Kurven müssen evtl. geringfügig verschoben werden.

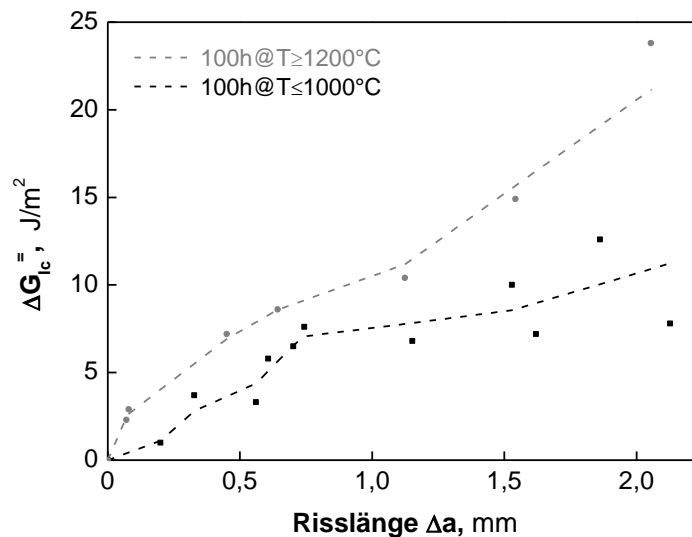


Abb. 8.27: R-Kurven freistehend ausgelagerter APS-YSZ-Proben

³³ Die Markierung der Rissspitzenpositionen erfolgte nach Augenmaß durch Vergleiche der Sequenz-Einzelbilder.

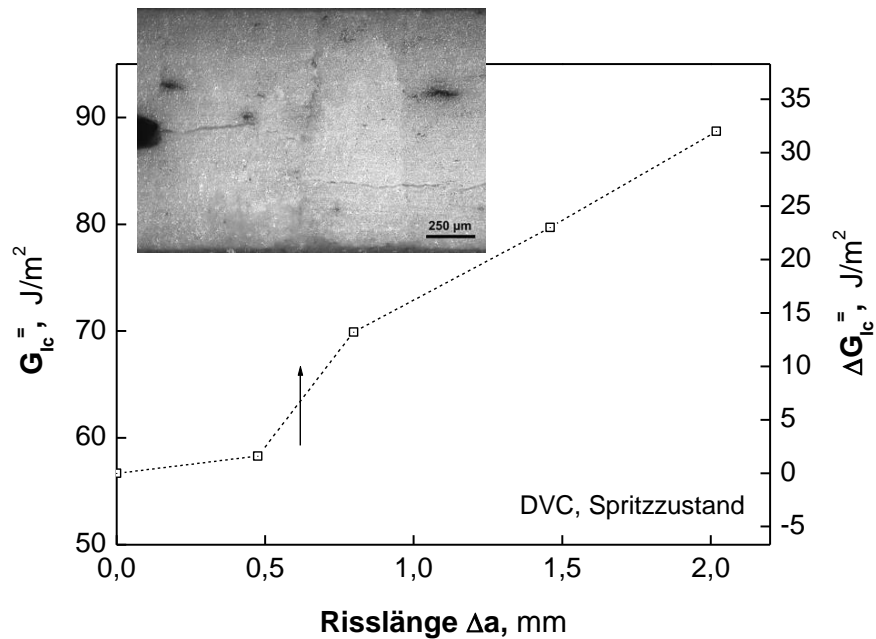


Abb. 8.28: Risswiderstandserhöhung der DVC-Probe (Dicke: 1,2 mm)

Literaturvergleich

Die gemessenen Änderungen des Horizontalrisswiderstandes sind meist geringer als in der Literatur beschrieben. So geben Malzbender et al. [139] eine Steigerung von ca. +50 J/m² bis 300 μm Risslänge an. Donohue et al. [146] berichten für DVC-Schichten bis $\Delta a \approx 2$ mm sogar von einem $\Delta G_{Ic} \approx +200$ J/m². Lediglich Fleck et al. [147] konnten ähnlich niedrige Werte ermitteln, wobei ihre K_{Ic} -Ergebnisse für einen besseren Vergleich zunächst über

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (8.11)$$

mit $E = 15$ GPa und $\nu = 0,1$ (Schätzwert nach [116] und [123]) umgerechnet werden müssen und in der zitierten Untersuchung anfangs ein 3-mm-Anriss erzeugt wurde (Abb. 8.29).

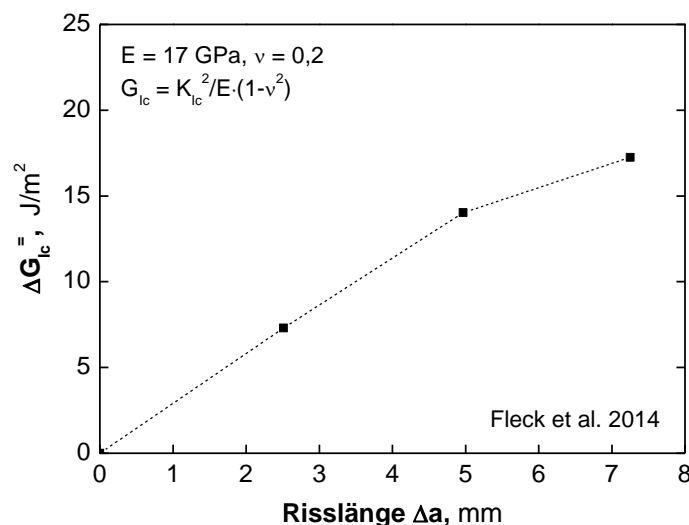


Abb. 8.29: Umgerechnete G_{Ic} -R-Kurve für APS 8YSZ WDS im Spritzzustand, ausgehend von einem manuell präpariertem 3-mm-Anriss [147]

Ferner sind absolute Vergleichswerte für die (horizontale) krit. EFR plasmagespritzter 6-8YSZ-WDS verfügbar. Tab. 8.5 listet mit der DCB- bzw. WOL³⁴-Methode ermittelte Literaturdaten für Schichten im Spritzzustand auf.

Tab. 8.5: Literaturwerte der krit. EFR für Horizontalrisse (Methode: DCB/WOL, 6–8 Gew.% YSZ, Schichten im Spritzzustand)

Referenz	Wertebereich G_{Ic} , J/m ²	Anmerkungen
Heintze, 1988 [144]	96 ± 39 bzw. $(79 \pm 16)^*$ * bei Ignoranz der „Ausreißer“ ($G_{Ic} > 120$ J/m ²)	ausgewertet mit dem Brucharbeit-Ansatz, mehrere Be- u. Entlastungszyklen, etwa 10 % zu geringe Werte, relativ ungenau
Guo et al., 1992 [145]	33 ± 6 ($\Delta a > 50$ mm)	Dichte: 5,1 g/cm ³ (ca. 16 % Porosität), ausgewertet mit dem Nachgiebigkeitsansatz, mehrere Be- u. Entlastungszyklen, Nachgiebigkeit der Lastachse berechnet aus der Nachgiebigkeit der Rissflankenöffnung am Prüfkörperanfang, $\Delta a > 50$ mm
Choi et al., 2004 [116]	67,5 (61 – 74)	Berechnet aus: $K_{Ic} = 1,04 (\pm 0,05)$ MPa \sqrt{m} , $E = 16$ GPa (orthoplanarer Zug), $\nu = 0,04$, Spritzdicke: ~ 6 mm, Porosität ~ 10 %
Malzbender et al., 2005 [139], [140]	100 ($\Delta a \approx 0$ mm) 150 ($\Delta a > 0,3$ mm)	Wedge-Opening-Loading-Test (WOL)
Donohue et al., 2013 [146]	~340 ($\Delta a > 8$ mm)	DVC-Proben, modifizierte DCB-Konfiguration, Balkenbiegung durch Hineintreiben eines Keils, Ermittlung der G_{Ic} -Werte durch Korrelation des exp. Verschiebungsfeldes mit FE-Simulationsergebnissen, Prüfkörperbreite: 6,35 mm, Schichtdicke: 1 mm
Fleck et al., 2014 [147]	10 ($\Delta a \approx 0$) 31 ($\Delta a > 8$ mm)	18 % Porosität (opt. Bildanalyse), DCB mit CT- Geometrie, Prüfkörperbreite: 3 mm, E-Modul-Wert wird für die Berechnung von K_{Ic} und G_{Ic} benötigt, planarer E-Modul wird herangezogen, $\nu = 0,2$, $E = 17$ GPa, $\Delta a_0 = 3$ mm

Die Autoren der neusten Veröffentlichung (Fleck et al., 2014) geben auch Daten nach freistehender Auslagerung über 100 h an (1200°C: 106 J/m², 1300°C: 120 J/m²), welche jedoch oberhalb der gemessenen Werte in der vorliegenden Arbeit liegen. Mögliche Ursachen dieser literaturseitigen Abweichungen für die höheren Auslagerungsniveaus können evtl. mit dortigen Problemen bei der Kleberhaftung sowie der Berechnungsmethode auf Basis des zu hohen planaren E-Moduls (vgl. Abschnitt 8.3.3) sowie dem

³⁴ Wedge-Opening-Loading

Heranziehen des Sättigungswertes bei großen Risslängen statt des Initialwertes begründet werden.

Gezwungene Auslagerung

Auch wenn die Probenanzahl für die TDCB-Messungen an gezwungen ausgelagerten WDS gering war, so sind auch hier die Unterschiede zur freistehenden Sinterung zu erkennen. Bei der initialen krit. EFR tritt wiederum eine Verringerung der Eigenschaftsänderungsrate infolge der Schwindungsbehinderung auf. Die verfügbaren Daten der auf MgO ausgelagerten Charge M4 (Abb. 8.30) deuten jedoch auf eine – im Vergleich zur Steifigkeitsänderung (s. Abschnitt 8.2.2) – etwas niedrigere Temperaturspanne von ca. (+) 50–70 K, die nötig ist, um das Niveau der freistehenden WB zu erreichen (s. hierzu auch Abb. 8.37).

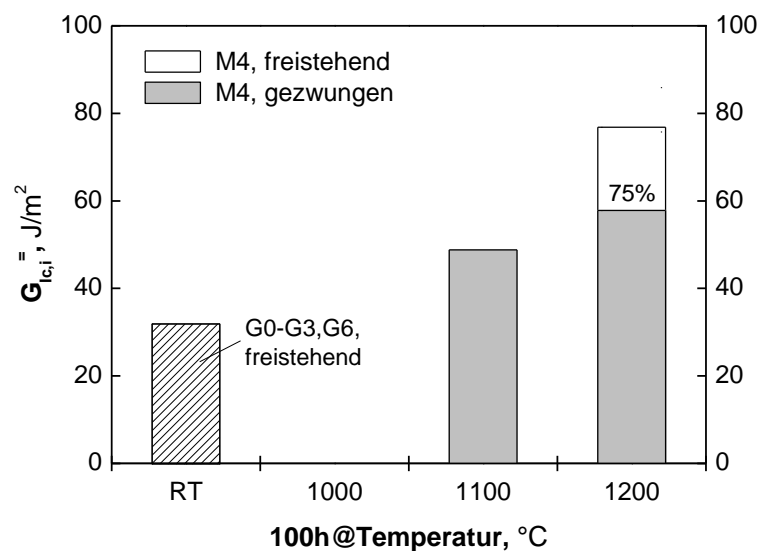


Abb. 8.30: In-plane- $G_{IC,i}$ von gezwungen und freistehend ausgelagerten WDS (M4) (freistehende Werte nur bei 1200°C vorhanden)

Der vergleichsweise geringere Einfluss des Zugdehnungszustandes während der HT-Auslagerung bzw. Sinterung ist plausibel, da in der für die krit. EFR relevanten Richtung eine freie Schwindung weiterhin möglich ist. Cocks et al. geben für das von ihnen entwickelte Ziegelstein-Modell sogar vom lateralen Dehnungszustand unabhängige Sinterraten der vertikalen Verdichtung an [219]. Dass hier trotzdem ein Effekt sichtbar wird, lässt sich anhand eines zickzackförmigen Rissverlaufes bei der TDCB-Messung (vgl. Abb. 8.46) erklären, wodurch vertikale Wegabschnitte entstehen.

8.3 Vertikaleigenschaften (K_{IC}/E , K_{IC} , E) und Anisotropie (E , $G^=$)

8.3.1 Bruchmechanische Dehnungstoleranz

Während der Methodenentwicklung des SENUD-Tests (Abschnitt: 7.1) wurde eine Reihe von Messserien mit freistehend ausgelagerten APS-YSZ-Schichten der

Produktionschargen G1–G3 sowohl mittels Registrierung des Biegeradius (indirekte Methode) als auch der Oberflächendehnung (direkte Methode) durchgeführt. In Vorversuchen sollte zunächst geklärt werden, ob sich die Durchführung der aufwändigeren, aber möglicherweise genaueren direkten Variante lohnt. Die grafische Gegenüberstellung der Ergebnisse (Abb. 8.31 links) zeigte jedoch keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Messarten, sodass in den folgenden Untersuchungen (bei optimiertem Versuchsaufbau) ausschließlich die indirekte Methode zum Einsatz kam (Messserie der Charge G4, Abb. 8.31 rechts).

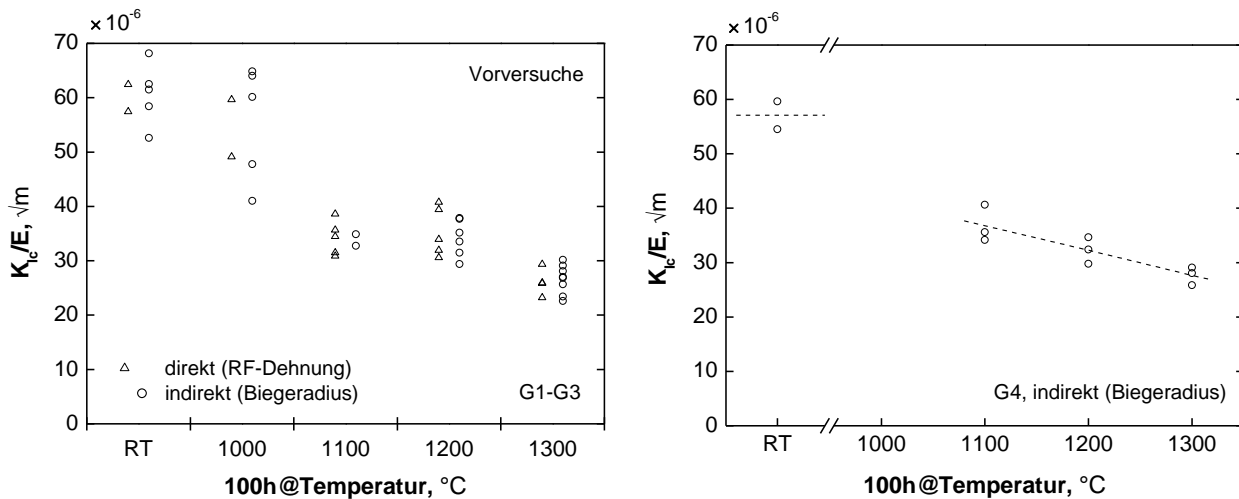


Abb. 8.31: Bruchmechanische Dehnungstoleranz freigelagerter APS-YSZ-WDS
(links: Vorversuche mit direkter und indirekter Dehnungsmessung,
rechts: finale Messserie mit indirekter Dehnungsmessung)

Quantitativ ergab sich nach isothermer Auslagerung über 100 h eine Reduzierung der bruchmechanischen Dehnungstoleranz (DT) um bis zu 50 % auf ca. $30 \cdot 10^{-6} \sqrt{m}$. Ein im Material vorhandener Segmentierungsanriss würde somit bereits bei einem deutlich schwächerem Dehnungsfeld zu wachsen beginnen. Bei einer längeren thermischen Belastung ist mit einer Konvergenz an den Wert des dichten Materials von ca. $26 \cdot 10^{-6} \sqrt{m}$ ($K_{Ic} \approx 5,34 \text{ MPa}\sqrt{m}$ [195], $E \approx 205 \text{ GPa}$) zu rechnen – Phasenstabilität vorausgesetzt. Wie auch aus den Vorversuchsergebnissen ersichtlich, scheint die Verminderung der DT zwischen $1000^\circ C$ und $1100^\circ C$ besonders stark ausgeprägt.

Abb. 8.32 (links) zeigt Beispiele für Belastungskurven der Charge G4. Ist bei Proben im Anlieferungszustand noch eine Steifigkeitsreduzierung sowie ein mehrfacher Rissfortschritt zu erkennen, so verschwinden diese Phänomene mit zunehmender Auslagerungstemperatur. Das Verhalten der Schicht entspricht somit immer mehr dem einer spröden Keramik. Die plastischen Verformungsanteile der thermisch nicht oder geringfügig belastete Schichtproben lassen die Anwendung der linear-elastischen Bruchmechanik fragwürdig erscheinen. Es muss davon ausgegangen werden, dass echte K_{Ic}/E -Werte hieran nicht gemessen werden können bzw. diese überschätzt werden. Dies wird später auch bei der Auswertung des G_{Ic}^\perp anhand der K_{Ic}/E -Daten

deutlich (Abschnitt 8.3.3). Eine bruchmechanische Bewertung sollte somit stets an thermisch vorbelasteten WDS erfolgen.

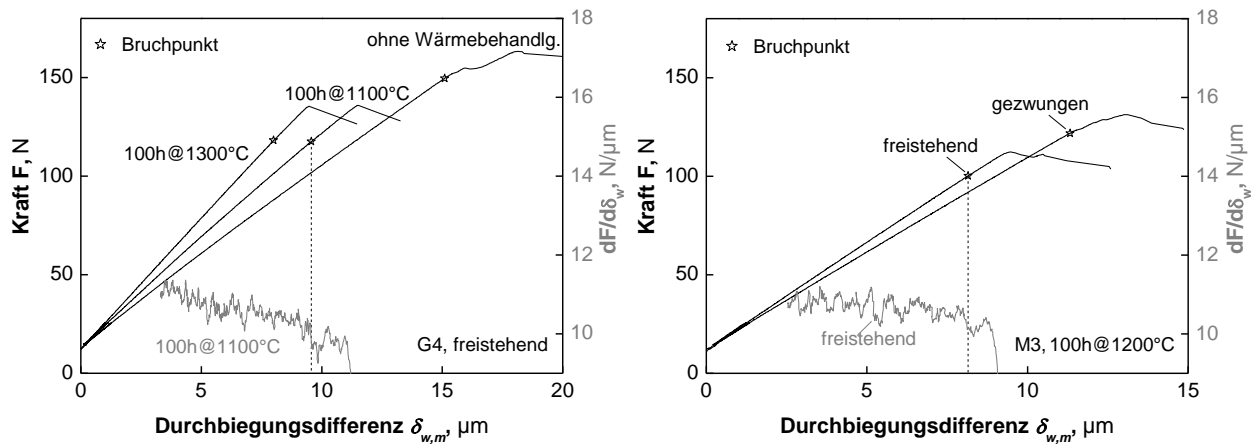


Abb. 8.32: SENUD-Messkurven der Charge G4 (links: nach freistehender WB, rechts: nach freistehender und gezwungener WB)

Gezwungene Auslagerung

Die während der WB infolge der Differenzdehnung des MgO-Substrates aufgeprägten Zugdehnungen bewirken, dass die bruchmechanische DT – verglichen mit dem freistehenden Zustand – bei HT-Exposition (z. B. 1200°C) in geringerem Maße abnimmt. Dies ist gut an den Messkurven in Abb. 8.32 (rechts) zu erkennen. Die beiden Proben im Diagramm besaßen ähnliche Kerblängen von 1,95 mm (freistehend) und 1,99 mm (gezwungen). Die Rissausbreitung begann bei der gezwungen ausgelagerten Probe bei einer 43 % höheren (nach (7.10) berechneten) Dehnung. Die entsprechenden Kennwerte enthält Tab. 8.6.

Tab. 8.6: Kennwerte der beiden M3-Proben (100h@1200°C)

Auslagerungszustand	$K_{Ic}/E, \sqrt{m}$	E, GPa	$K_{Ic}, MPa\sqrt{m}$	$G_{Ic}, J/m$
freistehend	$34 \cdot 10^{-6}$	76,5	2,61	89
gezwungen (MgO)	$49 \cdot 10^{-6}$	37,5	1,84	91

Da nur eine begrenzte Probenzahl zur Verfügung stand, konnten für die Charge M3 lediglich die gezwungenen Auslagerungsniveaus 1100°C und 1200°C realisiert werden. Durch einen Vergleich mit den Werten der Charge G4 (graues Streuband) ist dennoch die Retardation der Eigenschaftsänderung erkennbar. Sie beträgt ca. 150 K (Abb. 8.33).

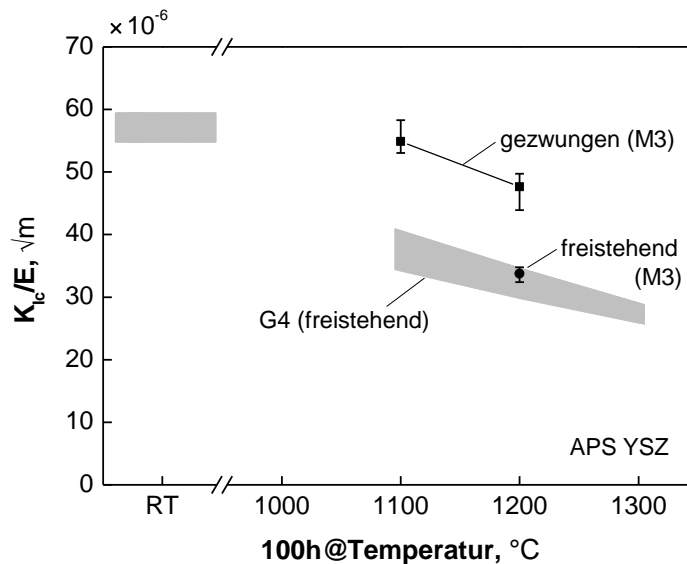


Abb. 8.33: Bruchmechanische Dehnungstoleranz der Charge M3 (freistehend u. gezwungen gesintert) sowie Vergleichswerte der Charge G4 (Streuband umfasst alle Messwerte)

8.3.2 Kritischer Spannungsintensitätsfaktor (K_{Ic})

Mit der ermittelten planaren Steifigkeit kann aus der bruchmechanischen DT unter Annahme linearer Elastizität und des ESZ mit (7.6) der krit. SIF sowie mit (7.7) die krit. EFR für Segmentierungsrissoausbreitung G_{Ic}^{\perp} berechnet werden (Abb. 8.34). Die letztgenannten Ergebnisse werden im Abschnitt 8.3.3 vorgestellt.

Als Wert für den ungesinterten (Spritz-)Zustand der Charge G4 wurde ein $K_{Ic} = 1,31 (\pm 0,06)$ MPa \sqrt{m} gemessen. Nach freistehenden Auslagerungen zwischen 1100°C und 1300°C kann von einem linear-elastischen Materialverhalten ausgegangen werden. In diesem Bereich steigen die Werte etwa linear mit der Temperatur zwischen ca. 1,66 und 3,04 MPa \sqrt{m} an (graues Streuband in Abb. 8.34)³⁵.

³⁵ Die benötigten E-Modul-Werte der Charge G4 wurden für 1100–1300°C auf Basis des RT-Wertes sowie Erfahrungswerten aus den Messungen der Chargen G1–G3 und F1/F2/M1/M2 (frei ausgelagert) geschätzt.

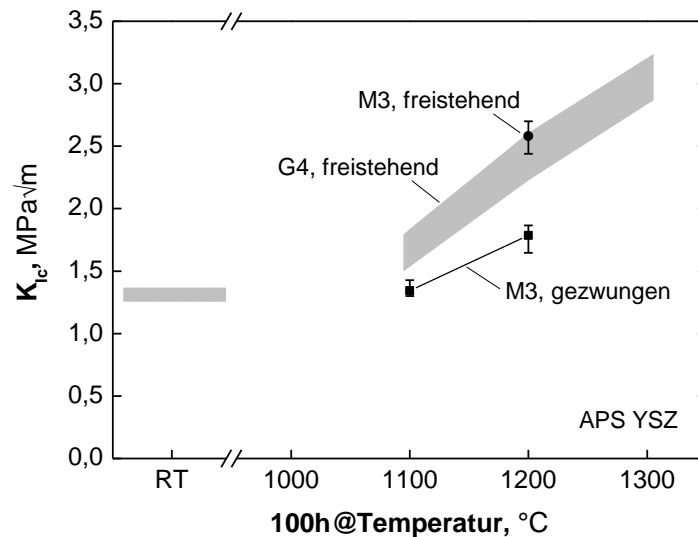


Abb. 8.34: Abgeleitete K_{Ic} -Werte über der Auslagerungstemperatur (freistehende u. gezwungene Auslagerung)

Der Vergleich der frei und gezwungen (auf MgO) ausgelagerten Proben bestätigt die verringerte Änderungsrate der bruchmechanischen Eigenschaften infolge der zusätzlichen Zugdehnung (Abschnitt 8.2.4). Hinsichtlich des krit. Spannungsintensitätsfaktors sind etwa 100 K Temperaturerhöhung notwendig, um den Einfluss der aufgeprägten Zugdehnung beim isothermen Sintern zu kompensieren.

Literaturvergleich

In Literaturveröffentlichungen verfügbare Bruchzähigkeiten gegen Segmentierungsrisssausbreitung für freistehend ausgelagerte Proben sind zusammen mit den in dieser Arbeit gewonnenen Werten über dem ZTP in Abb. 8.35 aufgetragen. Am linken Rand finden sich zudem die Initialwerte (Auslagerung bei RT), welche keinem ZTP zugeordnet werden können, da die thermische Aktivierungsbarriere nicht überschritten wird.

Die von Choi et al. über die SEVNB-Methode gewonnenen Resultate (Auslagerung: 5–500h@1316°C) [114] liegen dabei etwa 25 % niedriger als in der Dissertation bestimmt, hingegen Dwivedi et al. [105] mit dem Doppel-Torsions-Test etwa 40–120 % höhere Ergebnisse erzielen. Die isothermen Auslagerungen in letztgenannter Arbeit erfolgten bei 1200°C für 10 h (Charge „YSZ-A“). Eine gute Übereinstimmung gibt es mit den über eine 3P-Mikro-Biegung erzeugten Daten von Thurn et al.³⁶ [41] (10h@1000–1300°C).

³⁶ Die aufgetragenen Werte entsprechen denen bei Risslängen von 300 µm, wo sich eine Plateaubildung in den von den Autoren ermittelten R-Kurven abzeichnet (MW-Bildung der beiden Berechnungsarten: 1. Last-Risslänge, 2. krit. EFR).

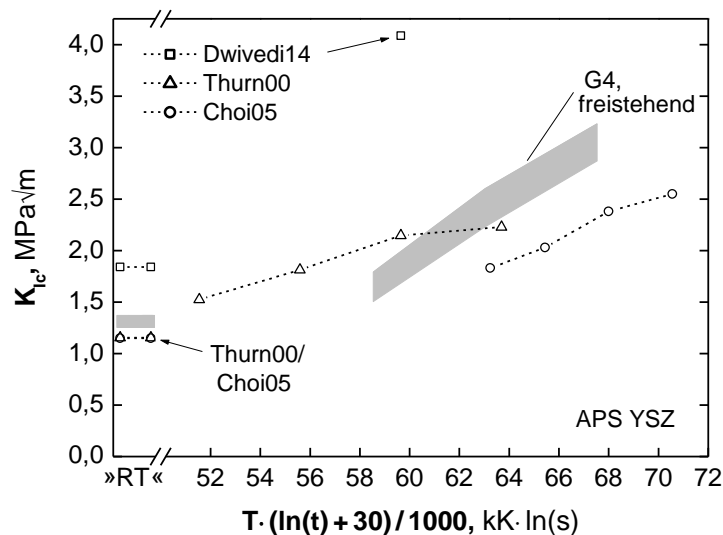


Abb. 8.35: Literaturvergleich der Bruchzähigkeit [41] [114] [105]
(»RT«... Spritzzustand)

Die geringeren Werte von Choi et al. können auf die Verwendung 4-mm-dicker WDS zurückzuführen sein. Bei Dwivedi et al. spielen möglicherweise auch systematische Fehler des Messverfahrens eine Rolle. Es ist zudem auch möglich, dass die zur Berechnung des K_{Ic} aus der bruchmechanischen DT verwendeten E-Modulwerte zu hoch waren, da sie nicht die unter Zugbelastung evtl. reduzierte Steifigkeit [128] widerspiegeln. Dieser Fehler sollte sich jedoch mit zunehmender Versinterung deutlich verringern. Dichtes YSZ besitzt nach Kübler [195] eine Bruchzähigkeit von $5,34 \pm 0,65 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$, wodurch ein oberer Grenzwert markiert wird.

8.3.3 Anisotropie (E, G_{Ic})

Mithilfe des miniaturisierten Drucktests (MCT) konnten Orientierungswerte für den eff. E-Modul in Dickenrichtung E_{eff}^{\perp} gewonnen werden. Darüber hinaus ist mit den bisher vorgestellten E^{\perp} - und K_{Ic} -Ergebnissen über (7.7) eine rechnerische Bestimmung der krit. EFR für Segmentierungsrissoausbreitung möglich. Beides zusammen diene einer Analyse der Schichtanisotropie.

Effektiver E-Modul

Die Resultate des MCT tragen zwar den Charakter von Vorversuchen, dennoch liefern sie bereits nützliche Informationen zur Vertikal-Steifigkeit („out-of-plane“). Getestet wurden jeweils drei planparallel gestapelte Proben der Charge G2 mit ca. 0,49 mm Dicke nach Auslagerungen bei RT (= Spritzzustand), 1090°C und 1290°C. Abb. 8.36 zeigt die Ergebnisse auch im Vergleich zu den planaren Werten („in-plane“) der G-, F- und M-Chargen (vgl. Abb. 8.6).

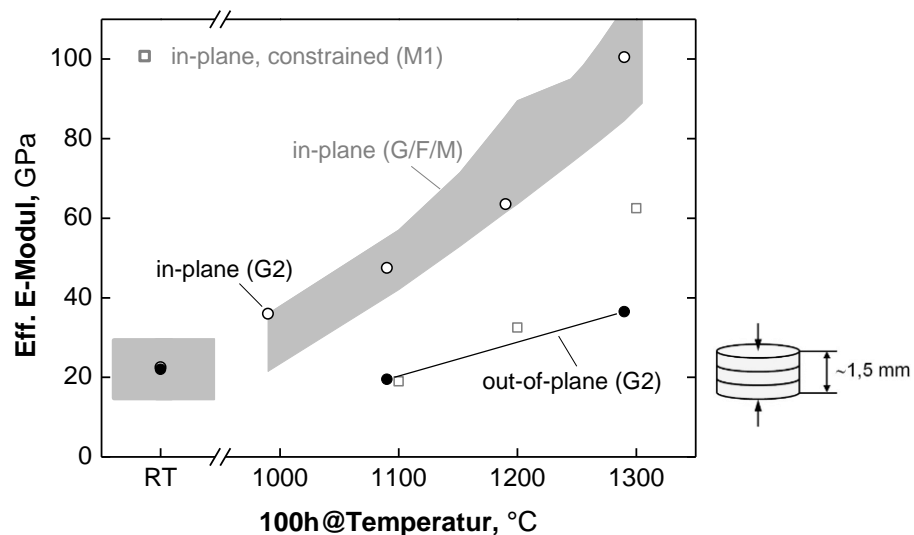


Abb. 8.36: Vertikal-E-Modul („out-of-plane“) nach freistehender Auslagerung für 100 h

Vor der Temperaturbelastung ergibt sich praktisch kein Unterschied zwischen eff. Horizontal- und Vertikal-E-Modul (22,5 GPa vs. 22 GPa), was auch den Literaturergebnissen von Choi et al. [116] entspricht (Zug: 13 vs. 16 GPa, Impulserregung: 39 vs. 36 GPa). Der im Vergleich zur gemessenen Steifigkeit nach 100h@1090°C etwas höhere RT-Wert kann mit der Prüfprozedur begründet werden. Bei einer Belastung bis ca. 46 MPa (Abschnitt 7.2.2) finden im nicht-versinterten Material plastische Deformationen bzw. eine mechanische Schädigung des Gefüges statt, welche die bei der Rückentlastung ermittelte Elastizität verringern und zu einem höheren eff. E-Modul führen. Somit wurde der Wert des Vorsinterzustandes wahrscheinlich überschätzt.

Bei HT-Auslagerung kommt es ab etwa 1100°C zu einem spürbaren Anstieg der Steifigkeit. Dieser findet im Vergleich zur lateralen Eigenschaftsentwicklung verzögert statt. Die prozentuale Steigerung zwischen 1090°C und 1290°C in beiden Richtungen ist vergleichbar und entspricht etwa einer Verdopplung. Sie spielt sich jedoch in Dickenrichtung auf deutlich niedrigerem Niveau ab (19,5 und 36,5 GPa vs. 47,5 und 100,5 GPa „in-plane“). Dies ist auf die horizontal orientierte bzw. laminare Poren- und Rissstruktur zurückzuführen (vgl. Abschnitt 2.1.3).

Das *direktionale Steifigkeitsverhältnis* (vertikal/horizontal) für ausgelagerte Schichten der Charge G2 beträgt somit ca. 0,39 und entspricht dem von Tan et al. mittels resonanter Ultraschall-Spektroskopie (RUS) gemessenen Wert (WB: 225h@1200°C, MW aus „fused and crushed“ und „hollow sphere“) [86]. Wang et al. berichten für plasmagespritzte Al₂O₃-Schichten mit ~0,6 ebenfalls von einem E-Modul-Verhältnis kleiner eins [220] (Messmethode: Zug/Drucktest mit Dehnmessstreifen). Über das Eindringverfahren wurden in anderen Arbeiten folgende Werte bestimmt: 1,4 (bei 12 % Materialporosität) [95] sowie 0,62 [77]. Nakamura et al. simulierten die eff. Steifigkeit plasmagespritzter Keramiksichten anhand verschiedener FE-Modelle mit zufällig geformten und

verteilten Poren unterschiedlicher Größe [35]. Bei 10 % Porosität ergibt sich bezogen auf den „in-plane“-Wert eine um den Faktor $\sim 0,55$ kleinere Steifigkeit in Spritzrichtung.

Kritische Energiefreisetzungsrate

In Abb. 8.37 sind die anhand (7.7) berechneten vertikalen Risswiderstände den mittels TDCB ermittelten Ergebnissen gegenübergestellt. Werden zunächst nur die Werte nach freistehender und gezwungener Auslagerung bei 1100 und 1200°C betrachtet, ergibt sich ein Unterschied von ca. 10–15 J/m² zugunsten des G_{Ic}^{\perp} (Segmentierungsrisssausbreitung). Auch wenn der Vergleich anhand verschiedener Chargen erfolgt, lässt sich dieser Befund doch qualitativ leicht über den strukturellen Gefügebau mit in Dickenrichtung schwächer angebundenen horizontal ausgerichteten „Bausteinen“ begründen (Abschnitt 2.1.3).

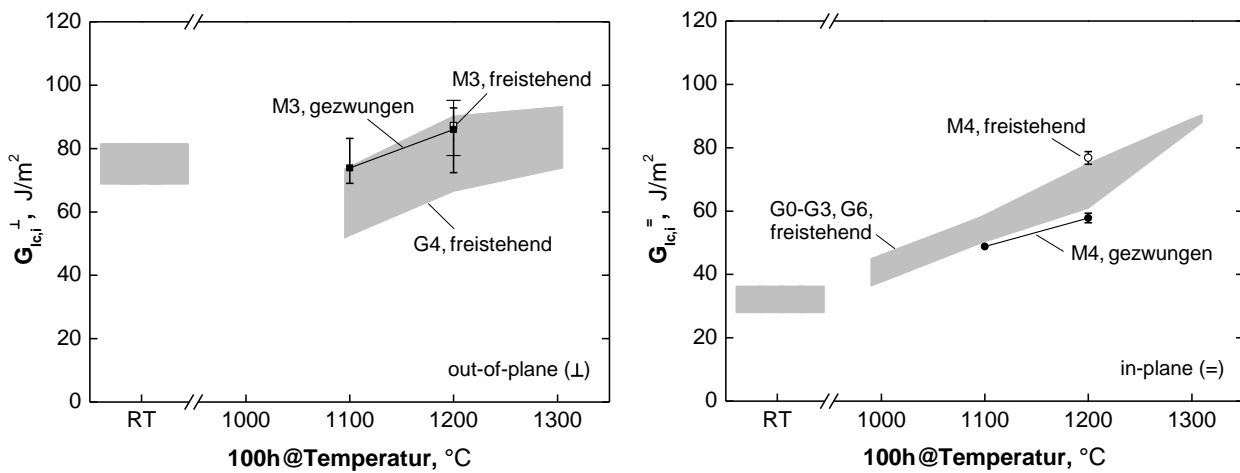


Abb. 8.37: Vergleich der kritischen EFR für Vertikal- („out-of-plane“, links) und Horizontalrisse („in-plane“, rechts)

Nach einer freistehenden WB bei 1300°C ist kein signifikanter Unterschied zwischen dem vertikalen und horizontalen Risswiderstand mehr feststellbar. Des Weiteren übt der gezwungene Sinterzustand im Gegensatz zum interlamellaren Risswiderstand G_{Ic}^{\parallel} keinen messbaren Einfluss auf den Vertikal- G_{Ic} aus, da sich die planare Steifigkeit im gleichen Maße verringert wie das Quadrat der Bruchzähigkeit K_{Ic}^{\perp} .

Überschätzte K_{Ic}/E -Werte (Abschnitt 8.3.1) wirken sich bei der Berechnung des G_{Ic}^{\perp} gemäß (7.7) wegen der Quadrierung stark aus. Daher wurden die RT-Werte in Abb. 8.37 (links) möglicherweise wegen Verfälschung durch anelastische laterale Deformationen zu hoch bestimmt.

8.4 Validierung anhand einer Komponente mit realer Belastungshistorie

Im nun folgenden Abschnitt sollen die auf isothermen Auslagerungen basierenden Zeit-Temperatur-Masterkurven (Abschnitt 8.2) zur Schätzung der Horizontaleigenschaften einer im Feld belasteten WDS verwendet werden. Anschließend erfolgt ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Daten.

Die auf einer Hitzeschild-Kachel aus der Brennkammer eines GuD-Kraftwerkes haftende Schicht war für ca. 6600 h unter realer stationärer Thermogradientenbelastung im Einsatz gewesen (vgl. Abschnitt 4.4). Bei ihrer experimentellen Charakterisierung (Abb. 4.11) wurde in einen oberflächen- und einen grenzflächennahen (OF-, GF-nah) Bereich unterschieden und die jeweils andere Hälfte mechanisch abgetragen (Abschnitt 4.4). Abb. 8.38 zeigt diese Unterteilung einschließlich der angenommenen mittleren Temperaturen während der stationären Betriebsphase.

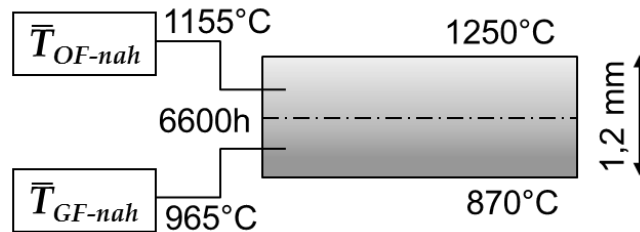


Abb. 8.38: Probenunterteilung und angenommene Temperaturen in der Hitzeschild-WDS

8.4.1 E-Modul

Zunächst sollen auf Basis der bisherigen Erkenntnisse (Abschnitt 8.2.1) Erwartungswerte für die Messung im 3PCB-Versuch generiert werden. Die Datenpunkte der gezwungenen Auslagerung auf MgO (Abb. 8.11 rechts) dienen zur Anpassung einer kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Masterkurve (Abb. 8.39 links). Die gewählte Sigmoid-Funktion ermöglicht die Berücksichtigung der physikalischen Grenzen: min. Steifigkeit im Produktionszustand (E_{min}) und max. Steifigkeit eines rissfreien Materials mit 10–12 % Porosität (E_{max}). Unter Kenntnis des angenommenen schichtinternen, linearen Temperaturverlaufes $T(z)$ sowie der Betriebsdauer ($t = 6600$ h) kann das theoretische Steifigkeitsprofil über der Schichtdicke berechnet werden (Abb. 8.39 rechts).

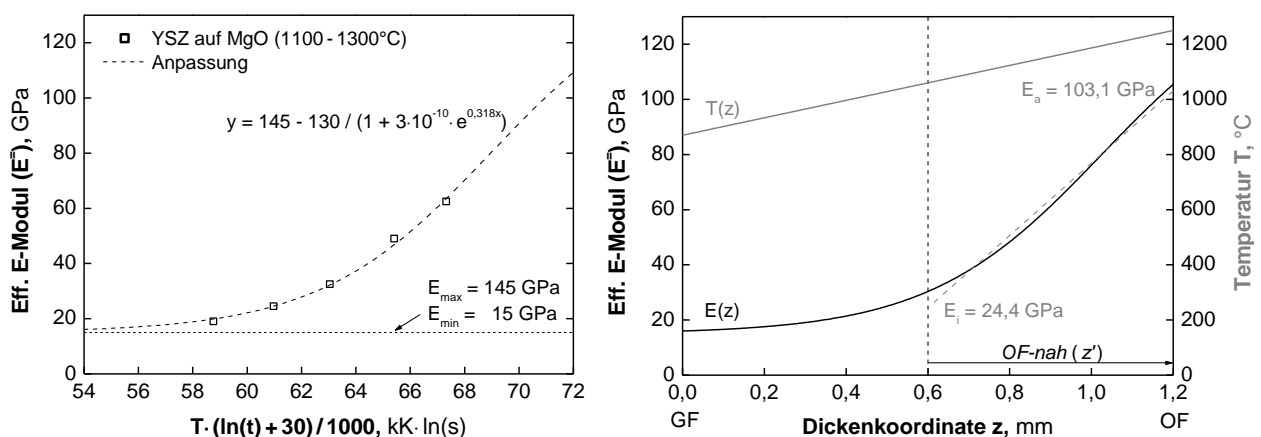


Abb. 8.39: Angepasste Steifigkeitsentwicklung im gezwungenen Zustand (links) und daraus berechneter Verlauf über die Schichtdicke der Hitzeschildproben

Für die GF-nahe Schichtprobe kann bereits ein eff. E-Modul von ca. 20 GPa abgelesen werden. Bei der OF-nahen Schicht ($0,6 \text{ mm} \leq z \leq 1,2 \text{ mm}$) war es zweckmäßig, den Verlauf zunächst gemäß:

$$E_{lin}(z') = E_i + \frac{E_a - E_i}{h} z' \quad (8.12)$$

zu linearisieren, wobei im konkreten Fall $E_i = 24,4$ GPa (E-Modul innen, an der Verbindung zum Trägerbalken), $E_a = 103,1$ GPa (E-Modul außen, an der OF) und $h = 0,6$ mm. Die entsprechende Biegesteifigkeit eines AlMg/WDS-Verbund-Balkens ergibt sich nach Herleitung aus (5.5) zu

$$S_b^{lin} = \frac{b}{36} \frac{\left(6E_1^2 h_1^4 + (12E_a + 12E_i)E_1 h_1^3 h_2 + (24E_a + 12E_i)E_1 h_1^2 h_2^2 + (18E_a + 6E_i)E_1 h_1 h_2^3 + (E_a^2 + 4E_a E_i + E_i^2)h_2^4 \right)}{2E_1 h_1 + (E_a + E_i)h_2}. \quad (8.13)$$

Durch Gleichsetzen mit der Biegesteifigkeit eines nicht-gradierten Kompositbalkens (5.9), wobei $b_1 = b_2 = b$, wird schließlich ein äquivalenter Globalwert E_2 gewonnen. Würde der gemessene planare E-Modul der Hitzeschildproben in OF-Nähe dem angepassten linearen Verlauf in Abb. 8.39 (rechts) folgen (gestrichelte Regressionsgerade), müsste ein Messwert von ca. 69 GPa im 3PCB-Versuch resultieren. Die experimentell an drei Probenstreifen ermittelten Werte in Tab. 8.7 liegen jedoch deutlich unterhalb dieser Marke.

Tab. 8.7: E-Modul-Ergebnisse der Hitzeschild-Proben im 3PCB-Test

Getesteter Bereich	Proben-Nr.	E-Modul (Zug), GPa	E-Modul (Druck), GPa
OF-nah	4	18	24 (45–55N) bzw. 26 (55–60N)
	5	19	30
GF-nah	2	15	17,5

Das Aufkleben auf die AlMg-Balken war dabei in der Art erfolgt, dass die größten Eigenschaftsunterschiede zwischen den Bereichen (GF-nah, OF-nah) erwartet werden konnten, d. h. die Hitzeschild-Ober- u. Grenzfläche selbst waren jeweils auf dem AlMg-Balken außen und erfuhren somit während des Versuchs die stärkste laterale Dehnung.

Diskussion

Zur Erklärung der obigen Diskrepanz dient eine Gefügebetrachtung. Sowohl im Flach- (Abb. 8.40) als auch im Querschnitt (Abb. 8.41) ist eine deutliche Segmentierung zu erkennen, welche auf die Zyklierung infolge der An- und Abfahrvorgänge (12 Starts) zurückgeführt werden kann. Eine weitere Ursache für Entstehung und Wachstum der Risse liegt möglicherweise im thermisch induzierten starken Schwindungsbestreben der OF-nahen Bereiche. Dass hierdurch – wie in den Laborversuchen festgestellt – eine lokale Steifigkeitserhöhung auftritt, kann an den unterschiedlichen E-Moduln in Zug- und Druckbelastung abgelesen werden (Tab. 8.7). Unter Zug zeigt sich zudem nur ein geringer Unterschied zwischen OF- und GF-nahem Schichtbereich, wogegen die Druckwerte in OF-Nähe etwa das 1,5-fache des GF-nahen Bereichs betragen. Dies ist

unmittelbar auf die höhere Temperatur und die damit verbundenen Sinterprozesse zurückzuführen. Bereits während der Druckmessung konnte eine Zunahme der Steifigkeit beobachtet werden, welche bei Zug aufgrund der Öffnung vorhandener Segmentierungsrisse nicht auftritt (Abb. 8.42).

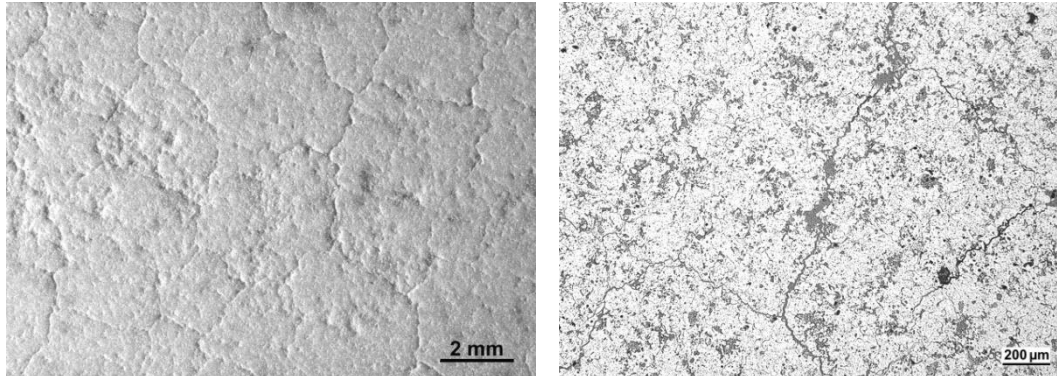


Abb. 8.40: Rissmuster (Craquelé) an der Oberfläche (links) und Gefügebild (Flachschliff, rechts) der Hitzeschild-WDS

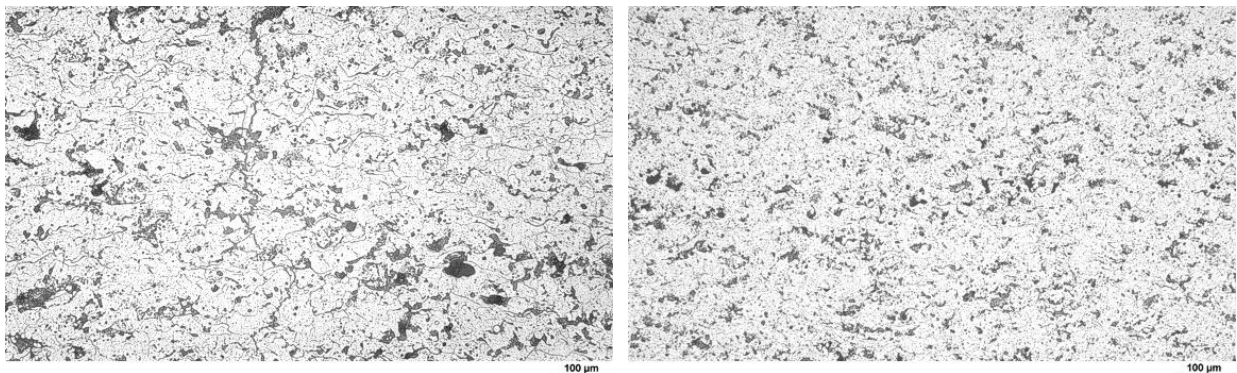


Abb. 8.41: Gefügebilder (Querschliff) der Hitzeschild-WDS (links: OF-nah, rechts: GF-nah)

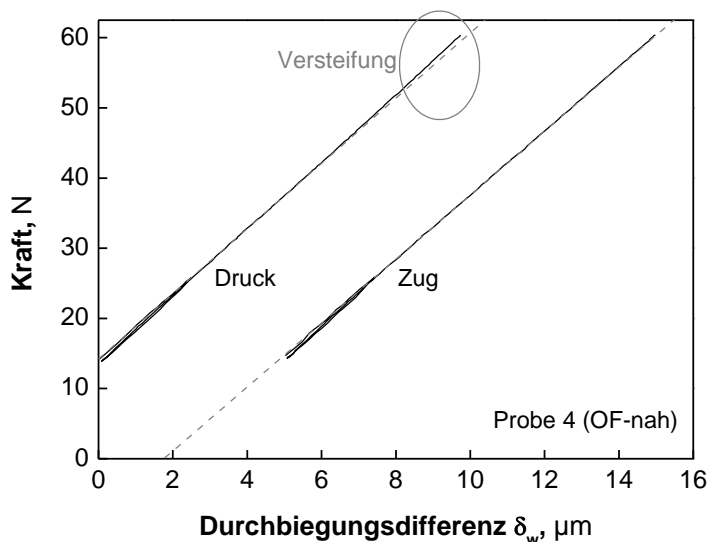


Abb. 8.42: Beispiele für 3P-Biegemesskurven der Hitzeschildproben in Druck- und Zugposition (Zug-Messkurve um +5 µm verschoben)

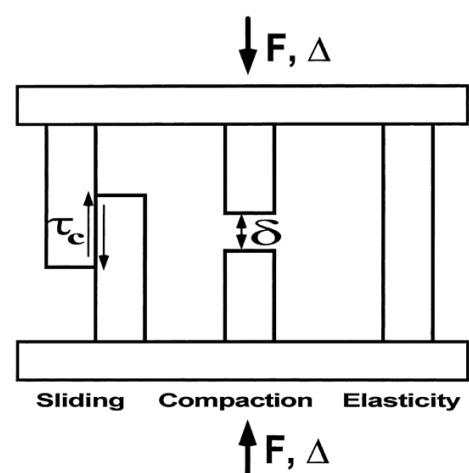


Abb. 8.43: 3-Säulen-Modell des Verformungsverhaltens dicker APS-WDS unter Druckbelastung [113]

Gemäß dem Modell von Rejda et al. [113] schließen sich bei Druck die Vertikalrisse und die höhere Steifigkeit der nicht segmentierten Abschnitte kommt stärker zum Tragen (Abb. 8.43).

Da die OF-Risse nicht bis in die GF-nahe Region hineinreichen und auch die Zug- und Druckwerte hier ähnlich sind, kann für diesen Bereich eine größere Übereinstimmung zwischen Prognose und Experiment erreicht werden. Der dennoch vergleichsweise niedrige Druck-E-Modul von $E < 20$ GPa weist auf ein poröseres Material, welches nicht dem in dieser Arbeit hauptsächlich charakterisierten Materialstandard entspricht.

8.4.2 Kritische Energiefreisetzungsrate

Bezüglich der Messwerte der krit. EFR soll ebenso eine Vorhersage getroffen werden. Um die Datenbasis für die Anpassung der G_{Ic} -Masterkurve zu erweitern, wurden zusätzliche Messungen mit freistehend für 100 und 500 h ausgelagerten Proben der Chargen G4–G6 durchgeführt. Deren Einzelwerte sowie die Resultate aus den vorangegangenen Untersuchungen (G1–G3, M4) beinhaltet Abb. 8.44. Da die freistehend ausgelagerten Schichten von G4 und G6 relativ geringe Risswiderstände aufweisen, decken sich deren Werte mit den ebenfalls eingetragenen Ergebnissen der gezwungen gesinterten Schichten von M4. Die Anpassung der sigmoidförmigen Masterkurve erfolgte im Sinne eines konservativen Vorgehens anhand der niedrigsten Messwerte.

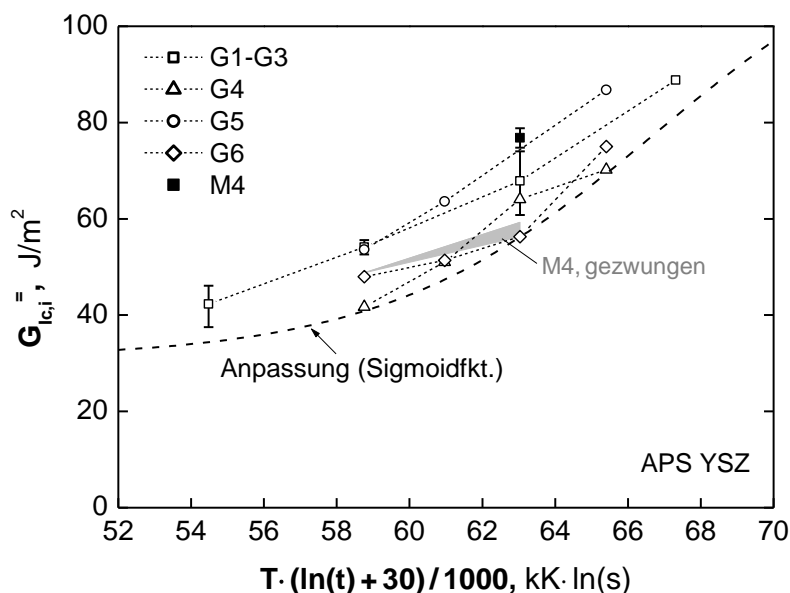


Abb. 8.44: Kritische EFR über dem ZTP (Chargen G1–G6 und M4 nach freistehender Auslagerung, M4 auch nach gezwungener HT-Exposition)

Hinsichtlich der Festlegung des oberen Grenzwertes der Anpassungsfunktion wurde der G_{Ic} -Wert im EVZ für das dichte Material herangezogen. Dieser kann mit $K_{Ic} = 5,34$ MPa $\cdot\sqrt{m}$ [195], $E \approx 205$ GPa und $\nu \approx 0,3$ über $G_{Ic} = K_{Ic}^2 (1 - \nu^2) / E$ zu ca. 127 J/m² berechnet werden, wobei jedoch der Verstärkungsmechanismus der Rissablenkung

durch die senkrechten Segmentierungsrisse (vgl. 8.2.4, Abb. 8.28) sowie die ca. 10-prozentige Porosität keine Berücksichtigung finden. Da Vandeperre et al. [183] für Al_2O_3 bis zu einer Porosität von etwa 20 % keine signifikante Verringerung der Bruchenergie feststellen konnten, wird ein oberer Grenzwert von 125 J/m^2 veranschlagt. Es liegt dabei die Annahme zugrunde, dass sich der oben genannte Verstärkungsmechanismus erst bei größeren Risslängen bemerkbar macht. Der untere Grenzwert entspricht mit 31 J/m^2 praktisch dem mittleren $G_{Ic,i}$ der Proben im Spritzzustand (Abb. 8.25).

In Abb. 8.45 ist unter Annahme einer akkumulierten isothermen Gradientenbelastung $T(z)$ der vorhergesagte Verlauf der kritischen EFR im Hitzeschild nach einer stationären Betriebsdauer von 6600 h dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse der TDCB-Versuche (6600h@965°C, 6600h@1155°C) sind ebenfalls eingezeichnet. Eine genaue Übersicht der in Abb. 4.11 markierten Probenstreifen zeigt Tab. 8.8.

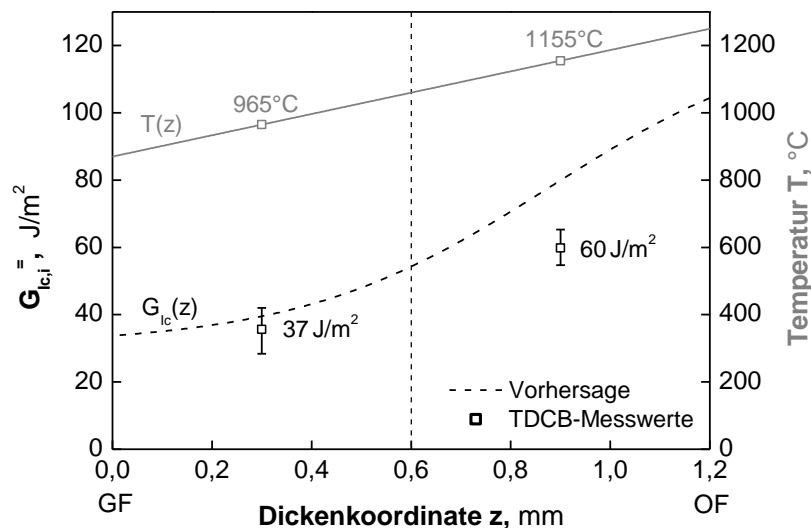


Abb. 8.45: Berechneter $G_{Ic,i}^*$ -Verlauf im Hitzeschild und TDCB-Messwerte

Tab. 8.8: Übersicht der getesteten WDS-Streifen (Hitzeschild)

Getesteter Bereich	Proben-Nr.	Anfangsrisslänge a_0 , mm	$G_{Ic,i}^*$, J/m^2
OF-nah	1	20,4	65,3
	3	13,1	59,3
	6	14,0	54,7
GF-nah	7	20,9	28,4
	8	14,1	36,4
gesamte Probe, aber Riss verlief im GF-nahen Bereich	9	11,8	42,0

Diskussion

Verglichen mit dem E-Modul ist die Übereinstimmung zwischen prognostizierten und experimentell gewonnenen Kennwerten beim initialen G_{Ic}^* besser. Dies rührt vor allem

daher, dass diese Größe in geringerem Maße von der Segmentierung beeinflusst bzw. deren Wirkung erst ab einer gewissen Horizontalrisslänge spürbar wird (vgl. Abb. 8.28). Dennoch liegt auch der gemittelte Messwert des OF-nahen Bereiches noch signifikant unterhalb der Vorhersage. Neben dem Einfluss der thermischen Zyklisierung, welche eine gewisse „Zerrüttung“ des Gefüges zur Folge haben könnte, sowie Abweichungen vom „Standard“ in Porosität und Zusammensetzung ist auch eine falsche Verortung der Rissebene in der Auswertung als mögliche Ursache zu nennen. Der höhere G_{Ic} und die Segmentierungsrisse in OF-Nähe lassen den TDCB-Riss in Bereiche näher zur GF ausweichen. Aus diesem Grund muss von einer notwendigen, aber hier nicht genau quantifizierbaren, Korrektur der z-Position in Abb. 8.45 zu einem kleineren Wert ausgegangen werden, was die Abweichung zur Vorhersage wieder verringern würde.

Am Risspfad in der als Ganzes³⁷ im TDCB-Test geprüften Probe 9 wird die geringere krit. EFR des GF-nahen Schichtbereiches deutlich. Der Riss lenkt dort hinein und ändert anschließend seine Verlaufsrichtung nicht mehr (Abb. 8.46). Er weicht somit den OF-nahen Segmentierungsrisen (Pfeilmarkierung) aus. Dass dennoch ein Abstand von ca. 250 μm zur Klebergrenzfläche erhalten bleibt, ist mit dem infiltrierten Randbereich zu begründen.

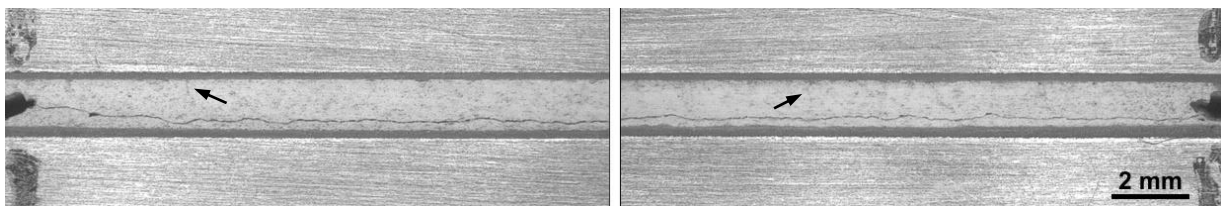


Abb. 8.46: TDCB-Rissverlauf in Probe 9 (Gegenüberstellung beider Probenseiten, GF-naher Bereich jeweils unten)

8.5 Einfluss der Schichtdicke auf die Zuverlässigkeit

Abschließend soll ein einfaches Modell für schichtdickenabhängige Zuverlässigkeitsbetrachtungen vorgestellt werden, welches auf den in dieser Arbeit untersuchten Änderungen der elastischen und bruchmechanischen Eigenschaften bei isothermer gezwungener Temperaturbelastung beruht. Die Versagenssicherheit ist hiernach gegeben, solange eine Horizontalrisseinleitung nach Abb. 2.29 in einem Abstand von $h_c = h - d = 100 \mu\text{m}$ (Abb. 2.30) oberhalb der GF zum HV energetisch noch nicht möglich ist („fail-save“-Kriterium). Diese kann nach (2.15) mit $Z = 1,028$ erst beginnen, wenn die im darüber liegenden Schichtvolumen pro Einheitsfläche freigesetzte Verzerrungsenergie die krit. EFR des Materials $G_{Ic,i}^-(h_c)$ überschreitet. Hierbei gilt die verein-

³⁷ OF-naher bzw. GF-naher Bereich wurden hier nicht abgetragen.

fachende Annahme, dass Schichtbereiche unterhalb der Versagensebene keinen zusätzlichen Energiebeitrag leisten.

Unter realen Bedingungen unterliegen Horizontalrisse in WDS einer gemischten Belastung. So gibt Oechsner einen Phasenwinkel von $\psi \approx 40\text{--}50^\circ$ für stationäre GF-Risse an [43]. Auch der Wert von Hutchinson et al. liegt mit $\psi \approx 55$ nur geringfügig höher [221]. Hutchinson und Suo [59] vermuten generell einen steigenden Risswiderstand G_c mit zunehmender Mode-II-Beanspruchung:

$$G_c(\psi) = G_{Ic} \left[1 + \tan^2((1 - \lambda)\psi) \right]. \quad (8.14)$$

Abb. 8.47 zeigt den Zusammenhang mit für WDS realistischen Werten des Parameters λ [54]. Im oben angegebenen Bereich zwischen $\psi \approx 40\text{--}55^\circ$ unterscheiden sich die krit. EFR im „Mixed-Mode“ um etwa 50% von der Mode-I-Belastung. Ein Heranziehen des G_{Ic} statt des G_c – wie im hier verwendeten Modell geschehen – ist somit im Sinne einer konservativen Herangehensweise.

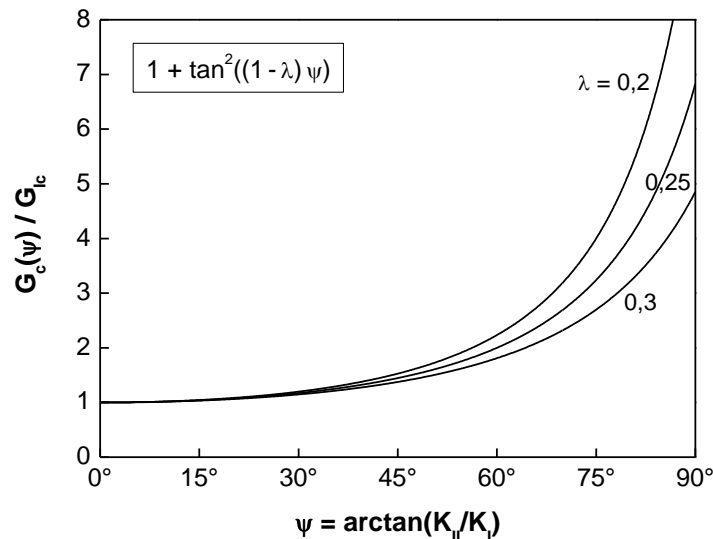


Abb. 8.47: Risswiderstand für einen Grenzflächenriss unter gemischter Beanspruchung [54]

Als Dehnungsfunktion wurde ein während des Abfahrvorgangs in der Gasturbine möglicher linearer Gradient der Form

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_{GF} + (\varepsilon_{OF} - \varepsilon_{GF}) \frac{z}{h} \quad (8.15)$$

mit $\varepsilon_{OF} = 0,1\%$, $\varepsilon_{GF} = 0,2\%$ sowie eine mittlere transversale Querkontraktionszahl von $\nu = 0,15$ gewählt. Zudem wird von einer Vertikalrissfreiheit ausgegangen.

Mit einem im stationären Betriebszustand vorliegenden Temperaturgradienten

$$T(z) = T_{GF} + (T_{OF} - T_{GF}) \frac{z}{h}, \quad (8.16)$$

$T_{OF} = 1270^\circ\text{C}$, $T_{GF} = 970^\circ\text{C}$ sowie den ermittelten sigmoidförmigen Masterkurven für $E(T, t)$ und $G(T, t)$ (Abb. 8.39, Abb. 8.44) ergeben sich abhängig von der Schichtgesamtdicke unterschiedliche Zeiten bis zu einem beginnenden Risswachstum (Abb. 8.48).

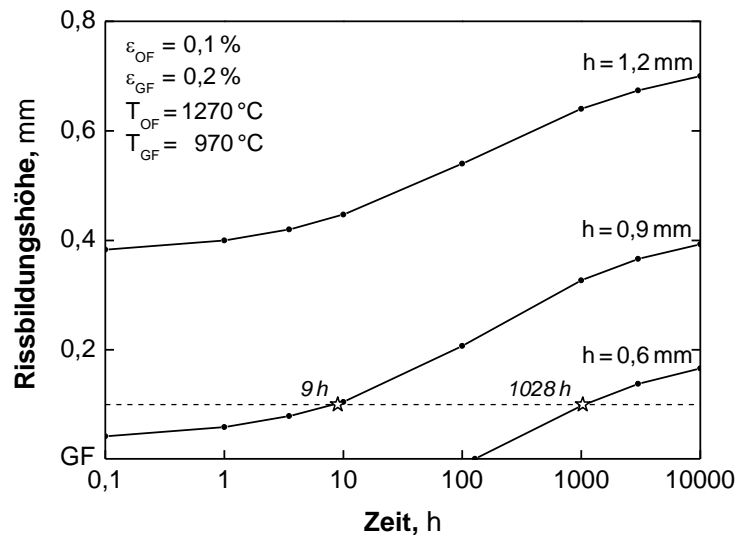


Abb. 8.48: Berechnete Höhen der energetisch möglichen Bildung von Horizontalrissen in Abhängigkeit der (Sinter-)Zeit unter dem vorgegebenen Gradienten

Während bei der 1,2-mm-Schicht unter den genannten Bedingungen die Rissbildung in $h_c = 0,1$ mm bereits im ungesinterten Zustand energetisch möglich ist, tritt dieser Zustand bei den dünneren Vertretern erst nach 9 bzw. 1028 h unter HT-Gradientenbelastung ein. Der qualitative Befund deckt sich mit der auch empirisch beobachteten geringeren Lebensdauer dicker WDS [50] (Abb. 8.49).

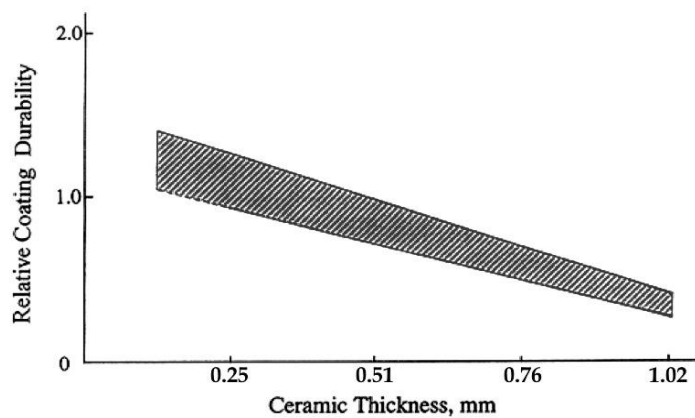


Abb. 8.49: Effekt einer Dickenerhöhung auf die Zuverlässigkeit von WDS, ermittelt im Brennerprüfstand [50]

Dünne Schichten besitzen im Betrieb einen hohen stationären Temperaturgradienten, da eine größere Kühlleistung nötig ist, während sich bei dicken Schichten niedrigere Steigungen ergeben (geringere Kühlung ausreichend). Im Zuge des An- und Abfahrens treten jedoch an der OF dicker Schichten temporär größere Gradienten auf (Abschnitt 2.2.1). Dies mag ursächlich für das Versagensphänomen des schichtweisen Abplatzens sein (Abschnitt 2.3), hingegen sich dünne Schichten als Ganzes ablösen (Delamination am HV).

Die im Beispiel zur Mindestlebensdauer genutzte Dehnungsverteilung tritt beim Abfahren zu einem Zeitpunkt auf, bei dem Temperaturen innerhalb der Schicht noch

oberhalb von etwa 700°C liegen. Verschiedene Quellen aus der Literatur berichten für YSZ in diesem Temperaturbereich über eine 10–20-prozentige Verringerung des E-Moduls im Vergleich zum RT-Niveau (Abb. 8.50). Diese Temperaturabhängigkeit wurde im obigen Beispiel (Abb. 8.48) nicht betrachtet, kann jedoch in zukünftige Untersuchungen einbezogen werden.

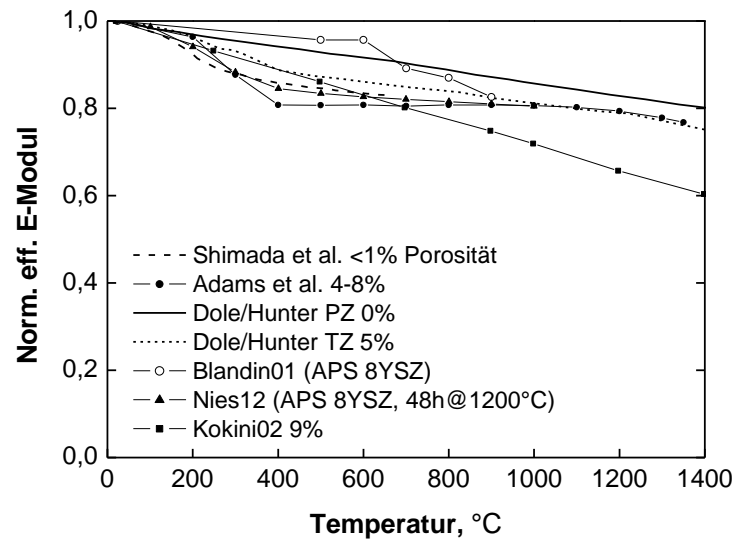


Abb. 8.50: Temperaturabhängigkeit des E-Moduls von dichtem und APS-YSZ
[26] [207] [222] [223] [224] [225]



9 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser wissenschaftlichen Arbeit sollte für plasmagespritzte Wärmedämmdeckschichten die während einer Hochtemperaturexposition auftretende Änderung der zuverlässigkeitsrelevanten mechanischen Eigenschaften Steifigkeit und Risswiderstand bidirektional untersucht und quantifiziert werden. Besonderes Interesse galt dem Einfluss des lateral aufgeprägten Dehnungszustandes, wie er im realen Gasturbinenbetrieb vorliegt. Ziel war es hiermit ein phänomenologisches Modell zur Bestimmung des Schichtverhaltens im stationären Betrieb von Industriegasturbinen anzupassen und dessen Eignung zu überprüfen.

Zunächst war es notwendig, spezielle, für die mechanische Charakterisierung von WDS geeignete, Testverfahren zu entwickeln bzw. anzupassen. Tab. 9.1 gibt eine entsprechende Übersicht.

Tab. 9.1: Übersicht der Messmethoden

	horizontal (lebensdauerrelevant)	vertikal
Steifigkeit E_{eff}	3P-Verbund-Biegung (3PCB)	Miniaturisierter Druckversuch (MCT)
krit.Energiefreisetzungsrates G_{Ic}	Tapered Double-Cantilever Balken (TDCB)	Einseitig gekerbter Streifen mit uniformen Randverschiebungen (SENUD)

Die Genauigkeit der Verfahren wurde anhand numerischer Fehleranalysen und experimenteller Validierungsmessungen an Modellmaterialien sowie nicht oder freistehend gesinterten WDS bewertet (Literaturvergleiche). Die Methoden liefern valide und reproduzierbare Messwerte, wobei Abweichungen bis $\pm 15\%$ festzustellen waren. Verfahrensspezifische Einzelheiten sind in Tab. 9.2 aufgeführt.

Tab. 9.2: Messabweichungen

Verfahren	ermittelte mech. Eigenschaft(en)	Validität (Modellmaterialien)	Reliabilität
3PCB	$E^=$	$\pm 5\%$ (bis $E = 169$ GPa), mind. jedoch ± 2 GPa	-
TDCB	$G_{Ic}^=$	$\pm 5\text{--}10\%$ (bei ideal sprödem Materialverhalten)	$\pm 5\text{--}10\%$ (bei ideal sprödem Materialien), ca. 15% (bei porösen Keramikschichten)
MCT	E^\perp	ca. $(-)\text{10}\%$	-
SENUD	$G_{Ic}^\perp, K_{Ic}^\perp, K_{Ic}^\perp/E^=$	$\pm 10\text{--}15\%$ (für $K_{Ic}/E > 10^{-5} \sqrt{\text{m}}$)	$\pm 10\text{--}15\%$ (für $K_{Ic}/E > 10^{-5} \sqrt{\text{m}}$)

Es standen mehrere Probenchargen atmosphärisch plasmagespritzten Zirkonoxides, stabilisiert mit 7–8 Gew.% Y_2O_3 , zur Verfügung. Die Proben stammten direkt aus der industriellen Fertigung und besaßen Porositäten zwischen 10 und 13 % (Grauwert-

analyse). Sie wurden zum einen freistehend, zum anderen auf oxidkeramischen Substraten (F-YSZ und MgO) haftend, isotherm im Laborofen vorbelastet (1000–1300°C). Letzteres bildete den Zustand während der stationären Betriebsphase ab (aufgeprägte Dehnungen bis ca. +0,4 %).

Die gemessenen Wertebereiche der untersuchten Eigenschaften für nicht sowie freistehend ausgelagerte Schichten sind in Tab. 9.3 aufgeführt.

Tab. 9.3: Gemessene Wertebereiche der untersuchten Eigenschaften

Kennwert	Einheit	Spritzzustand	nach freistehender WB (100h@1100-1300°C)
$E^=$	GPa	22	typisch: 47,5–103 (max. 120,5)
$G_{Ic}^=$	J/m ²	31,9	54–89
E^\perp	GPa	22	19,5–36,5
$K_{Ic}^\perp/E^=$	10 ⁻⁶ √m	60,5	34–26,5
K_{Ic}^\perp	MPa√m	1,38	1,83–3,19 (max. 3,33)
G_{Ic}^\perp	J/m ²	82	75–98 (max. 108)

Bei ca. 2 mm langen Horizontalrissen steigt der $G_{Ic}^=$ aufgrund von Verstärkungseffekten um etwa 10 J/m² (Auslagerungstemperatur ≤ 1100°C) bzw. 20 J/m² (> 1100°C) an. Im Sinne einer konservativen Kennwertermittlung wurde jeweils die initiale kritische EFR im Mode I herangezogen (Rissverlängerung $\Delta a < 200 \mu\text{m}$).

Die in dieser Arbeit ermittelten Werte des eff. planaren E-Moduls liegen bei vergleichbarer thermischer Alterung etwa 20–30 % oberhalb verfügbarer Literaturangaben, die Ergebnisse für den Vertikal- K_{Ic} sind etwa 0–30 % höher. Das entsprechende Referenzniveau des horizontalen G_{Ic} von Proben im Spritzzustand konnte in dieser Arbeit für die Mehrzahl der verfügbaren Angaben reproduziert werden.

Der Einfluss des gezwungenen Sinterzustandes wurde hinsichtlich Aktivierungsenergie sowie der Gefügemorphologie bewertet. Bei letzterer Untersuchung zeigte sich für auslagerungsbegleitend aufgeprägte Zugdehnungen von ca. 0,4 % eine deutliche Vertikalrissbildung (Craquelé-Rissmuster). Die Aktivierungsenergie für die Steifigkeitssteigerung freistehender 7-8YSZ-Schichten beträgt ≈ 500 kJ/mol. Durch die aufgeprägte laterale Dehnung während der WB erhöht sich dieser Wert um bis zu 12 %, weshalb hier ein um etwa 155 K höheres Temperaturniveau nötig ist, um z. B. nach 1000 h zur gleichen E-Modul-Änderung wie bei der freistehenden Auslagerung zu gelangen (gültig für Temperaturen oberhalb 1100°C). Durch das Heranziehen von Steifigkeitswerten nach freistehender Auslagerung (z. B. zum Zwecke der Simulation) werden somit die realen Kennwerte im Einsatz überschätzt.

Durch die zusätzliche laterale Zugdehnung von 0,3–0,4 % wird auch hinsichtlich des Anstieges der Segmentierungsbruchzähigkeit K_{Ic}^\perp eine Temperaturerhöhung

notwendig, soll bei gleicher Zeitdauer das Niveau der freistehenden WB erreicht werden. So muss die Schicht dann etwa mit zusätzlichen 100 K beaufschlagt werden. Beim Horizontal- G_{Ic} beträgt das Intervall ca. 50–70 K.

Wie Tab. 9.3 ebenfalls zu entnehmen ist, äußert sich die Gefügeanisotropie der plasmagespritzten Schichten auch in den mechanischen Kennwerten. So erreicht die Steifigkeit in Spritzrichtung freistehend ausgelagerter Proben nur etwa 1/3 des planaren Wertes. Nach Sinterung im gezwungenen Zustand beträgt das directionale E-Modul-Verhältnis (\perp/\parallel) vermutlich³⁸ mind. 0,6 (jeweils nach WB bis max. 1300°C).

Bei isothermer Belastung verringert sich ebenso die Richtungsabhängigkeit der krit. EFR. Zunächst beträgt das Verhältnis (\perp/\parallel) bei „grünen“ Schichten – auch messtechnisch bedingt³⁹ – ca. 2,6 und geht nach 100h@1300°C auf etwa 1 zurück. Somit ist für hochbelastete Schichtbereiche in der Maschine hinsichtlich des G_{Ic} nur eine geringe Anisotropie zu erwarten.

Durch den Hollomon-Jaffe-Parameter in der Form $ZTP = T \cdot (\ln(t) + C)$ ist eine einparametrische Beschreibung von Dauer t (in Sekunden) und Intensität T (in Kelvin) der Temperaturbelastung möglich. Für die getesteten Produktionsschichten wurde dabei ein Wert von 30 für die Konstante C ermittelt. Hiermit ließen sich Eigenschafts-Masterkurven erstellen, womit das Schichtverhalten für lange Zeiten bei beliebigen Temperaturen theoretisch vorhergesagt werden kann.

Zur Modellbewertung wurden die Ergebnisse der experimentellen Charakterisierung einer im Feld belasteten, ca. 1,2 mm dicken Hitzeschildisolierung aus dem Brennkammerbereich mit den theoretischen Resultaten verglichen. Dabei konnten für den horizontalen G_{Ic} – sowie bei thermisch schwach belasteten Schichtbereichen auch für den E-Modul – realitätsnahe Werte erzielt werden. Der niedrige effektive E-Modul der segmentierten Oberflächenregion konnte hingegen mit dem verwendeten Modell nicht adäquat simuliert werden. Jedoch lässt sich die im stationären Gasturbinenbetrieb zunehmende Versagensgefahr (innerhalb der Keramik) sowie die reduzierte Lebensdauer dickerer Schichten qualitativ nachvollziehen. So wird das energetische Kriterium für eine Horizontalrissentstehung (real meist ca. 100 μm oberhalb der Grenzfläche) mit steigender Betriebsdauer in immer geringerem Abstand zur Oberfläche erfüllt.

³⁸ Gemäß dem Fall, dass die Werte der horizontalen Steifigkeit nach gezwungener Sinterung denen nach freistehender WB entsprechen.

³⁹ Plastische Deformationen begünstigen eine Überschätzung des Segmentierungs- K_{Ic} von APS-Schichten im Spritzzustand.

Folgende Ergebnisse der Arbeit sind hervorzuheben:

- Mit den entwickelten Methoden können Steifigkeit und Risswiderstand bidirektional ermittelt werden.
- Es wurde eine lineare Abhängigkeit des planaren E-Moduls (bei kleinen Dehnungen) freistehend ausgelagerter APS 7YSZ-Schichten vom Hollomon-Jaffe-Parameter mit der Konstante $C = 30$ (t in s) gefunden. Des Weiteren lassen sich ebenfalls die Änderungen der Schwindung bzw. Dichte, des K_{Ic} und G_{Ic} bei Temperaturbelastung mit dem Hollomon-Jaffe-Parameter beschreiben und vorhersagen.
- Ferner konnte die bei WDS experimentell bisher kaum erforschte Beeinflussung der Eigenschaftsänderung durch den gezwungenen Sinterzustand nachgewiesen, anhand der Arrhenius-Aktivierungsenergie quantifiziert und gefügemorphologisch begründet werden.
- Der angepasste und verbesserte TDCB-Test lieferte erstmals plausible, mit der thermischen Vorbelastung einhergehende kontinuierlich steigende Werte der horizontalen Energiefreisetzungsrate innerhalb der keramischen Deckschicht.
- Durch die entwickelte SENUD-Methode (4P-Biegung mit gebettetem Biegeelement) wird erstmals eine direkte Messung des vertikalen K_{Ic}^{\perp}/E ermöglicht. Die hiermit bestimmten Werte der krit. Energiefreisetzungsrate unterscheiden sich bei thermisch belasteten Schichten nur wenig vom horizontalen Risswiderstand, weshalb diesbezüglich lediglich von einem geringen Grad der Anisotropie auszugehen ist.

Ausblick

Im Verlauf der experimentellen Untersuchungen wurde abermals deutlich, dass die Eigenschaften der standardmäßig produzierten Schichten stark variieren können, wodurch universelle Materialkennwerte nur schwer zu bestimmen sind. Diesem für eine verlässliche Lieferqualität und (zukünftige) Lebensdauervorhersage elementaren Problem sollte mit der Entwicklung und Standardisierung aussagekräftiger Methoden zur Prüfung der Materialgüte begegnet werden. Die in der Dissertation beschriebenen Verfahren können hierzu einen Beitrag leisten. Sofern eine Weiterentwicklung hinsichtlich einer schnelleren Präparation sowie einer stärkeren Automatisierung (z. B. automatische Erkennung der Bruchkraft) stattfindet, ist der Einsatz in einer Produktionsumgebung denkbar. Des Weiteren ermöglichen die vorgestellten Methoden die entwicklungsbegleitende Charakterisierung neuer Materialsysteme. Die gewonnenen Daten bieten überdies eine Grundlage zur Kalibrierung bruchmechanisch basierter Lebensdauermodelle.

Zur Erweiterung des Verständnisses der komplexen Schädigungsmechanismen in WDS gilt es zukünftig, den Einfluss zyklischer Belastungen in den Mittelpunkt der

Forschungsaktivitäten zu stellen. Diese wirken sich, wie sich im Abschnitt 8.4 zeigte, signifikant auf die Werkstoffeigenschaften und somit auch auf die Zuverlässigkeit aus.

Ist die Kinetik des Risswachstums während der transienten Vorgänge einmal verstanden, kann eine Superposition mit den in dieser Arbeit aufgezeigten Prozessen (stationärer Temperaturgradient) zu einem Gesamtbild erfolgen. Möglicherweise wird damit eine Antwort auf die Frage gefunden, wieso das Schichtmaterial trotz der in dieser Arbeit ermittelten Risswiderstandswerte ($G_{Ic,i}$) im Stande ist, die berechneten hohen Energiedichten (Abb. 2.31) temporär zu ertragen. Vermutlich spielen dabei weitere komplexe mikromechanische Gefügeänderungen eine Rolle, welche aufkommende Spannungsspitzen abschwächen, aber schwer in ein Globalmodell zu integrieren sind.



Literatur

Monografien, Zeitschriftenartikel, Broschüren

Zeitschriften-Abkürzungen unter <http://journalseek.net>

Kap. 1

- [1] A. Verbruggen: Could it be that Stock-Stake Holders Rule Transition Arenas? In: A. Brunnengräber, M.R. Di Nucci (Hrsg.): Im Hürdenlauf zur Energiewende. Wiesbaden: Springer VS 2014.
- [2] L. Balling: GT-Kraftwerke (Kap. 3). In: C. Lechner, J. Seume (Hrsg.): Stationäre Gasturbinen (2., neu bearbeitete Auflage). Berlin/Heidelberg: Springer 2010.
- [3] Flexible performance, convincing quality – economical and future-proof packages: SGT5-PAC 4000F / SCC5-PAC 4000F. Siemens AG, Energy Sector, Erlangen, 2014.
- [4] S. Martin: Asien gibt Gas. In: Pictures of the Future – Frühjahr 2013. München: Siemens AG 2013.
- [5] C.-G. Seydel: Gasturbinen der nächsten Generation (Vortrag). Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Institut für Antriebstechnik. Gehalten am 24.10.2012 an der RWTH Aachen.

Kap. 2

- [6] Broschüren für Gasturbinen SGT5-4000F und SGT5-8000H. Siemens AG, Energy Sector, Erlangen, 2014.
- [7] Leistungsmappe (Version: 1.2d, 2011). Zentrum für Konstruktionswerkstoffe, Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt (MPA), Fachgebiet und Institut für Werkstoffkunde (IfW), Grafenstraße 2, 64283 Darmstadt.
- [8] Power aus Berlin für die Welt – Willkommen im Gasturbinenwerk Berlin. Herausgeber und Copyright © 2009: Siemens AG, Energy Sector, Freyeslebenstraße 1, 91058 Erlangen.
- [9] www.siemens.com/presse, Reference Number: PN200807-05.
<http://www.siemens.com/press/de/pressebilder/?press=/de/pressebilder/bilder-photonews/2008/pn200807/pn200807-05.htm>
- [10] U. Zechbauer: Hitzeschild in Handarbeit. In Pictures of the Future – Herbst 2007. München: Siemens AG 2007.
- [11] S. Mattheij: Verlängerung der Lebensdauer. Sulzer Technical Review 2/2010 (92. Jahrgang). Sulzer Management AG, Winterthur, Schweiz. S. 14–17
- [12] F. Ghasripoor, R. Schmid, M. Dorfman: Abradable coatings increase gas turbine engine efficiency. Mater. World 5 [6] (1997): 328–30.
- [13] Y. Tan, J. Longtin, S. Sampath, D. Zhu: Effect of thermal gradient on the through-thickness thermal conductivity of plasma-sprayed TBCs. Advanced Ceramic Coatings and Interfaces V (2010): 75–86.
- [14] D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, Guest Editors: Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. MRS Bulletin 37 [10] (2012): 891–901.
- [15] B. Weigand: Turbinenschaufel – Kühlung. In: C. Lechner, J. Seume (Hrsg.): Stationäre Gasturbinen (2., neu bearbeitete Auflage). Berlin/Heidelberg: Springer 2010.
- [16] J.I. Eldridge, C.M. Spuckler, R.E. Martin: Monitoring delamination progression in thermal barrier coatings by mid-infrared reflectance imaging. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 3 [2] (2006): 94–104.

-
- [17] Herzlich Willkommen! beim Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 1. Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IWV-1). Heute: Institut für Energie- und Klimaforschung 1 (IEK-1): Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren.
PDF im Internet Archive verfügbar unter:
<http://web.archive.org/web/20050328012251/http://www.fz-juelich.de/iwv/iwv1/datapool/page/36/praesentation.pdf>
- [18] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.-M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, M. Caliez: Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. *Aero. Sci. Tech.* 7 (2003): 73–80.
- [19] N. P. Padture, M. Gell, E. H. Jordan: Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science* 296 [5566] (2002): 280–284.
- [20] N. Czech: Korrosion und Beschichtungen. In: C. Lechner, J. Seume (Hrsg.): Stationäre Gasturbinen (2., neu bearbeitete Auflage). Berlin/Heidelberg: Springer 2010.
- [21] B. Müller: Run aufs Riesenrad. In *Pictures of the Future – Herbst 2007*. München: Siemens AG 2007.
- [22] S. Bose: High Temperature Coatings. Burlington(USA)/Oxford(UK): Butterworth-Heinemann 2007. Kap. 6, 7, 10
- [23] J.R. Nicholls: Designing oxidation resistant coatings. *J. Miner. Met. Mater. Soc. (JOM)* 52 [1] (2000): 28–35.
- [24] G. Di Girolamo, C. Blasi, L. Pagnotta, M. Schioppa: Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing. *Ceram. Int.* 36 (2010): 2273–2280.
- [25] D.R. Clarke, C.G. Levi: Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings. *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003): 383–417.
- [26] G. Blandin: Thermomechanisches Verhalten von plasamgespritzten Schichtsystemen zur Wärmedämmung. Dissertation, RWTH Aachen, 2001.
- [27] F.J. Ladru: Entwicklung einer Online-Prozeßkontrolle beim Atmosphärischen Plasmaspritzen für die Herstellung dicker Wärmedämmschichten. Dissertation, RWTH Aachen (1999).
- [28] DIN EN 657:1994-06 (Thermisches Spritzen; Begriffe, Einteilung). Berlin: Beuth Verlag, 1994. Inzwischen zurückgezogen und ersetzt durch DIN EN 657:2005-06.
- [29] A. Killinger: Schichtverbund durch thermokinetische Beschichtungsverfahren – Praktikum zu BSc Kompetenzfeld Fertigungsverfahren Faser- und Schichtverbundwerkstoffe (WS 2014/15). Universität Stuttgart, Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile (IFKB), Allmandring 7b, D-70569 Stuttgart.
- [30] B. Dzur: Versuch 'DC-Plasmaspritzen' – WT 6. TU Ilmenau, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Institut für Werkstofftechnik (2009).
- [31] B. Dzur: Praktische Plasmaoberflächentechnik: Leitfaden für Studium und Anwendung. Bad Saulgau: Eugen G. Leuze 2011.
- [32] S. Kuroda, H. Murakami, M. Watanabe, K. Itoh, K. Shinoda, X. Zhang: Multi-scale phenomena and structures observed in fabrication of thermal barrier coatings by using plasma spraying. *J. Solid Mech. Mater. Eng.* 4 [2] (2010): 88–93.
- [33] G. Flores: Vorlesung Sonderverfahren der Fertigungstechnik – 4 Thermisches Spritzen (2006). Fachhochschule für Technik Esslingen (FHTE), heute: Hochschule Esslingen. E-Mail: gerhard.flores@gehring.de
-

-
- [34] S. Paul, A. Cipitria, I.O. Golosnoy, L. Xie, M.R. Dorfman, T.W. Clyne: Effects of impurity content on the sintering characteristics of plasma-sprayed zirconia. *Journal of Thermal Spray Technology* 16 [5–6] (2007): 798–803.
- [35] T. Nakamura, G. Qian, C.C. Berndt: Effects of pores on mechanical properties of plasma-sprayed ceramic coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [3] (2000): 578–84.
- [36] In-Situ Coating Property Sensor: The Most Advanced Tool for Real-Time Monitoring of Thermal Spray Processes. ReliaCoat Technologies, LLC, East Setauket, NY, USA, 2012.
- [37] S. Sampath, V. Srinivasan, A. Valarezo, A. Vaidya, T. Streibl: Sensing, control, and in situ measurement of coating properties: An integrated approach toward establishing process-property correlations. *J. Therm. Spray Technol.* 18 [2] (2009): 243–255.
- [38] T. Nakamura, Y. Liu. Determination of nonlinear properties of thermal sprayed ceramic coatings via inverse analysis. *Int. J. Solid. Struct.* 44 (2007): 1990–2009.
- [39] M.R. Eslami, R.B. Hetnarski, J. Ignaczak, N. Noda, N. Sumi, Y. Tanigawa: *Theory of Elasticity and Thermal Stresses* (Kap. 20). Dordrecht: Springer 2013.
- [40] D. Munz, T. Fett: *Ceramics – Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection*. Berlin/Heidelberg: Springer 1999.
- [41] G. Thurn, G.A. Schneider, H.-A. Bahr, F. Aldinger: Toughness anisotropy and damage behavior of plasma sprayed ZrO₂ thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Tech.* 123 (2000): 147–158.
- [42] R. Soltani, T.W. Coyle, J. Mostaghimi: Microstructure and creep behavior of plasma-sprayed yttria stabilized zirconia Thermal Barrier Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 17 [2] (2008): 244–253.
- [43] M. Oechsner: Ein Beitrag zur Lebensdauervorhersage von keramischen Wärmedämmschichten. *Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 18, Nr. 263*. Düsseldorf: VDI Verlag 2001.
- [44] G. Bohrenkämper: Wartung, Inspektionen, Ersatzteilkonzepte (Kap. 38). In: C. Lechner, J. Seume (Hrsg.): *Stationäre Gasturbinen* (2., neu bearbeitete Auflage). Berlin/Heidelberg: Springer 2010
- [45] H.F.J. Bals, H.-T. Bolms: Turbinenbeschaufelung (Kap. 15). In: C. Lechner, J. Seume (Hrsg.): *Stationäre Gasturbinen* (2., neu bearbeitete Auflage). Berlin/Heidelberg: Springer 2010.
- [46] S. Habit: Gaskraftwerk Irsching gerettet. *Münchner Merkur*, 18.04.2013. www.merkur.de/wirtschaft/gaskraftwerk-irsching-gerettet-stromkunden-muessen-zahlen-2859971.html
- [47] C.G. Levi, J.W. Hutchinson, M.-H. Vidal-Sétif, C.A. Johnson: Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits. *MRS Bulletin* 37 (2012): 932–941.
- [48] A.G. Evans, D.R. Clarke, C.G. Levi: The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008): 1405–1419.
- [49] M. Schaudinn, G. Witz, H.-P. Bossmann: Evolution of thermal barrier coating strain tolerance during engine operation and its application to lifing models. *Proc. ASME*. 44731 (Turbo Expo 2012); Vol. 7: Structures and Dynamics, Parts A and B: 93–98. June 11, 2012, GT2012-68123
- [50] S. Bose, J. DeMasi-Marcin: Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney. *Journal of Thermal Spray Technology*. Volume 6 [1] (1997): 99–104.
- [51] C. Mercer, S. Faulhaber, A.G. Evans, R. Darolia: A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium–magnesium–alumino–silicate (CMAS) infiltration. *Acta Mater.* 53 (2005): 1029–1039.
-

-
- [52] S. Krämer, S. Faulhaber, M. Chambers, D.R. Clarke, C.G. Levi, J.W. Hutchinson, A.G. Evans: Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration. *Mater. Sci. Eng.* 490 (2008): 26–35.
- [53] S.A. Tsipas, I.O. Golosnoy, R. Damani, T.W. Clyne: The effect of a high thermal gradient on sintering and stiffening in the top coat of a thermal barrier coating system. *Journal of Thermal Spray Technology* 13 [3] (2004): 370–376.
- [54] A.G. Evans, J.W. Hutchinson: The mechanics of coating delamination in thermal gradients. *Surf. Coating. Tech.* 201 (2007): 7905–7916.
- [55] H. Tada, P.C. Paris, G.R. Irwin: *The Stress Analysis of Cracks Handbook* (2nd edn.). Paris Productions Inc. and Del Research Corp., St. Louis, MO, 1985.
- [56] L. Qian, S. Zhu, Y. Kagawa, T. Kubo: Tensile damage evolution behavior in plasma-sprayed thermal barrier coating system. *Surf. Coating. Tech.* 173 [2–3] (2003): 178–184.
- [57] P. Adam: Wärmedämmschichten für thermische Maschinen. *VDI Berichte* 624 (1986)
- [58] J.W. Hutchinson, A.G. Evans: On the delamination of thermal barrier coatings in a thermal gradient. *Surf. Coating. Tech.* 149 (2002): 179–184.
- [59] J.W. Hutchinson, Z. Suo: Mixed mode cracking in layered materials. *Adv. Appl. Mech.* 29 (1992): 63–191.
- [60] C. Mittelstedt, W. Becker: Free-edge effects in composite laminates. *Appl. Mech. Rev.* 60 (2007): 217–245.
- [61] G.C. Chang, W. Phucharoen, R.A. Miller: Behavior of thermal barrier coatings for advanced gas-turbine blades. *Surf. Coating. Tech.* 30 [1] (1987): 13–28.
- [62] R. Vaßen, G. Kerkhoff, D. Stöver: Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings. *Mater. Sci. Eng.* 303 (2001): 100–109.
- [63] A.M. Freborg, B.L. Ferguson, W.J. Brindley, G.J. Petrus: Modeling oxidation induced stresses in thermal barrier coatings. *Mater. Sci. Eng.* 245 (1998): 182–190.
- [64] J. Rösler, M. Bäker, M. Volgman: Stress state and failure mechanisms of thermal barrier coatings: role of creep in thermally grown oxide oxide. *Acta Mater.* 49 (2001): 3659–3670.
- [65] A.H. Bartlett, R. Dal Maschio: Failure mechanisms of a zirconia-8 wt% yttria thermal barrier coating. *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [4] (1995): 1018–1024.
- [66] A. Rabiei, A.G. Evans: Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Acta Mater.* 48 (2000): 3963–3976.
- [67] K. Sfar, J. Aktaa, D. Munz: Numerical investigation of residual stress fields and crack behavior in TBC systems. *Mater. Sci. Eng.* 333 [1-2] (2002): 351–360.
- [68] A.G. Evans, G.B. Crumley, R.E. Demaray: On the mechanical behavior of brittle coatings and layers. *Oxidation of Metals* 20 [5/6] (1983): 193–216.
- [69] M.Y. He, J.W. Hutchinson, A.G. Evans: Simulation of stresses and delamination in a plasma-sprayed thermal barrier system upon thermal cycling. *Mater. Sci. Eng.* 345 (2003): 172–178.
- [70] D. Liu, M. Seraffon, P.E.J. Flewitt, N.J. Simms, J.R. Nicholls, D.S. Rickerby: Effect of substrate curvature on residual stresses and failure modes of an air plasma sprayed thermal barrier coating system. *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013): 3345–3357.
- [71] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber: Ceramic materials for thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004): 1–10.
- [72] M. Madhwal, E.H. Jordan, M. Gell: Failure mechanisms of dense vertically-cracked thermal barrier coatings. *Mater. Sci. Eng.* 384 (2004): 151–161.
-

-
- [73] I. Spitsberg, J. Steibel: Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1 [4] (2004): 291–301.
- [74] P. Mechnich, W. Braue: Air plasma-sprayed Y_2O_3 coatings for Al_2O_3/Al_2O_3 ceramic matrix composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013): 2645–2653.
- [75] K. Duan, R.W. Steinbrech: Influence of sample deformation and porosity on mechanical properties by instrumented microindentation technique. *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998): 87–93.
- [76] B. Siebert, C. Funke, R. Vaßen, D. Stöver: Changes in porosity and Young's modulus due to sintering of plasma sprayed thermal barrier coatings. *J. Mater. Process. Tech.* 92–93 (1999): 217–223.
- [77] R.W. Steinbrech, D. Basu: Ceramic based thermal barrier coating (TBC) for gas turbine application: Elastic behaviour of plasma sprayed TBC. *Trans. Indian. Ceram. Soc.* 62 [4] (2003): 192–199.
- [78] D. Zhu, R.A. Miller: Thermal conductivity and elastic modulus evolution of thermal barrier coatings under high heat flux conditions. *Journal of Thermal Spray Technology* 9 [2] (2000): 175–180.
- [79] D. Basu, C. Funke, R. W. Steinbrech: Effect of heat treatment on elastic properties of separated thermal barrier coatings. *J. Mater. Res.* 14 [12] (1999): 4643–4650.
- [80] A. Pajares, L. Weia, B.R. Lawn, N.P. Padture, C.C. Berndt: Mechanical characterization of plasma sprayed ceramic coatings on metal substrates by contact testing. *Mater. Sci. Eng.* 208 (1996): 158–165.
- [81] J.S. Wallace and J. Ilavsky: Elastic modulus measurements in plasma sprayed deposits. *Journal of Thermal Spray Technology* 7 [4] (1998): 521–526.
- [82] A.J. Allen, J. Ilavsky, G.G. Long, J.S. Wallace, C.C. Berndt, H. Herman: Microstructural characterization of yttria-stabilized zirconia plasma sprayed deposits using multiple small-angle neutron scattering. *Acta Mater.* 49 (2001): 1661–1675.
- [83] A. Kulkarni, A. Vaidya, A. Goland, S. Sampath, H. Herman: Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. *Mater. Sci. Eng.* 359 (2003) 100–111.
- [84] A.A. Kulkarni, A. Goland, H. Herman, A.J. Allen, J. Ilavsky, G. Long, C.A. Johnson, J.A. Ruud: Microstructure-property correlations in industrial thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.* 87 [7] (2004): 1294–1300.
- [85] A.A. Kulkarni, A. Goland, H. Herman, A.J. Allen, J. Ilavsky, G.G. Long, F. De Carlo: Advanced microstructural characterization of plasma-sprayed zirconia coatings over extended length scales. *Journal of Thermal Spray Technology* 14 [2] (2005): 239–250.
- [86] Y. Tan, A. Shyam, W.B. Choi, E. Lara-Curzio, S. Sampath: Anisotropic elastic properties of thermal spray coatings determined via resonant ultrasound spectroscopy. *Acta Mater.* 58 [16] (2010): 5305–5315.
- [87] G. Dwivedi, T. Wentz, S. Sampath, T. Nakamura: Assessing process and coating reliability through monitoring of process and design relevant coating properties. *Journal of Thermal Spray Technology* 19 [4] (2010): 695–712.
- [88] M. Eskner, R. Sandstrom: Measurement of the elastic modulus of a plasma-sprayed thermal barrier coating using spherical indentation. *Surf. Coating. Tech.* 177–178 (2004): 165–171.
- [89] J.I. Eldridge, D. Zhu, R.A. Miller: Mesoscopic nonlinear elastic modulus of thermal barrier coatings determined by cylindrical punch indentation. *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [11] (2001): 2737–2739.
-

-
- [90] J.I. Eldridge, G.N. Morscher, S.R. Choi: Quasistatic vs. dynamic modulus measurements of plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 23 [4] (2002): 371–378.
- [91] S.-H. Leigh, C.-K. Lin, C.C. Berndt: Elastic response of thermal spray deposits under indentation tests. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997): 2093–2099.
- [92] C. Funke, J.C. Mailand, B. Siebert, R. Vaßen, D. Stöver: Characterization of ZrO_2 -7wt.% Y_2O_3 thermal barrier coatings with different porosities and FEM analysis of stress redistribution during thermal cycling of TBCs. *Surf. Coating. Tech.* 94-95 (1997): 106–111.
- [93] J. Malzbender and R.W. Steinbrech: Determination of the stress-dependent stiffness of plasma-sprayed thermal barrier coatings using depth-sensitive indentation. *J. Mater. Res.* 18 [8] (2003): 1975–1984.
- [94] J.P. Singh, M. Sutaria, M. Ferber: Use of indentation technique to measure elastic modulus of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coating. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 18 [4] (1997): 191–200.
- [95] H.-J. Kim, Y.-G. Kweon: Elastic modulus of plasma-sprayed coatings determined by indentation and bend tests. *Thin Solid Films* 342 (1999): 201–206.
- [96] J.A. Thompson, T.W. Clyne: The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs. *Acta Mater.* 49 (2001): 1565–1575.
- [97] R.S. Lima, A. Kucuk, C.C. Berndt: Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings. *Surf. Coating. Tech.* 135 (2001): 166–172.
- [98] A. Kulkarni, Z. Wang, T. Nakamura, S. Sampath, A. Goland, H. Herman, J. Allen, J. Ilavsky, G. Long, J. Frahm, R.W. Steinbrech: Comprehensive microstructural characterization and predictive property modeling of plasma-sprayed zirconia coatings. *Acta Mater.* 51 (2003): 2457–2475.
- [99] Z. Wang, A. Kulkarni, S. Deshpande, T. Nakamura, H. Herman: Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings. *Acta Mater.* 51 (2003): 5319–5334.
- [100] S. Guo, Y. Kagawa: Young's moduli of zirconia top-coat and thermally grown oxide in a plasma-sprayed thermal barrier coating system. *Scripta Mater.* 50 (2004): 1401–1406.
- [101] M. Ohki, T. Ishibashi, J. Kinoshita, H. Uchiyama: Application of indentation test to the Evaluation of TBC Young's modulus. *Proc. 10th Symposium on Recent Advancements in the Theory and Practice of Hardness Measurement, HARDMEKO 2007* (19-21 November 2007, Tsukuba, Japan).
- [102] A. Rico, J. Gómez-García, C.J. Múñez, P. Poza, V. Utrilla: Mechanical properties of thermal barrier coatings after isothermal oxidation. Depth sensing indentation analysis *Surf. Coating. Tech.* 203 (2009): 2307–2314.
- [103] M. Ohki, T. Ishibashi: Correction method of Young's modulus measurement for top coat of thermal barrier coatings by instrumented indentation test with spherical indenter. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* 4 [2] (2010): 286–293.
- [104] J.D. Osorio, D. Maya, A.C. Barrios, A. Lopera, F. Jiménez, J.M. Meza, J.P. Hernández-Ortiz, A. Toro: Correlations between microstructure and mechanical properties of air plasma-sprayed thermal barrier coatings exposed to a high temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* 96 [12] (2013): 3901–3907.
- [105] G. Dwivedi, V. Viswanathan, S. Sampath, A. Shyam, E. Lara-Curzio: Fracture toughness of plasma-sprayed thermal barrier ceramics: Influence of processing, microstructure, and thermal aging. *J. Am. Ceram. Soc.* 97 [9] (2014): 2736–2744.
-

-
- [106] T. Wakui, J. Malzbender, R.W. Steinbrech: Strain analysis of plasma sprayed thermal barrier coatings under mechanical stress. *Journal of Thermal Spray Technology* 13 [3] (2004): 390–395.
- [107] D. Gross, T. Seelig: *Bruchmechanik* (5., erweiterte Auflage). Berlin-Heidelberg: Springer 2011.
- [108] T.A. Cruse, B.P. Johnsen, A. Nagy: Mechanical properties testing and results for thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 6 [1] (1997): 57–66.
- [109] G.R. Dickinson, C. Petorak, K. Bowman, R.W. Trice: Stress relaxation of compression loaded plasma-sprayed 7 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 stand-alone coatings. *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [8] (2005): 2202–2208.
- [110] A. Jadhav, N.P. Padture, F. Wu, E.H. Jordan, M. Gell: Thick ceramic thermal barrier coatings with high durability deposited using solution-precursor plasma spray. *Mater. Sci. Eng.* 405 (2005): 313–320.
- [111] H. Waki, K. Ogura, I. Nishikawa, A. Ohmori: Monotonic and cyclic deformation behavior of plasma-sprayed coatings under uni-axial compressive loading. *Mater. Sci. Eng.* 374 (2004): 129–136.
- [112] H. Echsler, D. Renusch and M. Schütze: Mechanical behaviour of as sprayed and sintered air plasma sprayed partially stabilised zirconia. *Mater. Sci. Tech.* 20 (2004): 869–876.
- [113] E.F. Rejda, D.F. Socie, T. Itoh: Deformation behavior of plasma-sprayed thick thermal barrier coatings. *Surf. Coating. Tech.* 113 (1999): 218–226.
- [114] S.R. Choi, D. Zhu, R.A. Miller: Effect of sintering on mechanical properties of plasma-sprayed zirconia-based thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [10] (2005): 2859–2867.
- [115] S.R. Choi, D. Zhu, R.A. Miller: Deformation and strength behavior of plasma-sprayed ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 thermal barrier coatings in biaxial flexure and trans-thickness tension. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 21 [4] (2000): 653–661.
- [116] S.R. Choi, D. Zhu, R. A. Miller: Mechanical properties/database of plasma-sprayed ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 thermal barrier coatings. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1 [4] (2004): 330–42.
- [117] H.-L.R. Chen, B. Zhang, M.A. Alvin, Y. Lin: Ultrasonic detection of delamination and material characterization of thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 21 [6] (2012): 1184–1194.
- [118] M. Frommherz, A. Scholz, M. Oechsner, E. Bakan, R. Vaßen: Gadolinium zirconate/YSZ thermal barrier coatings: Mixed-mode interfacial fracture toughness and sintering behavior. *Surf. Coating. Tech.* 286 (2016): 119–128.
- [119] N. Tassini, K. Lambrinou, I. Mircea, M. Bartsch, S. Patsias, O. Van der Biest: Study of the amplitude-dependent mechanical behaviour of yttria-stabilised zirconia thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007): 1487–1491.
- [120] J.A. Thompson, W. Ji, T. Klocker, T.W. Clyne: Sintering of the top coat in thermal spray TBC systems under service conditions. *Superalloys 2000* (The Minerals, Metals & Materials Society), 2000: 685–692.
- [121] F. Tang, J. M. Schoenung: Evolution of Young's modulus of air plasma sprayed yttria-stabilized zirconia in thermally cycled thermal barrier coatings. *Scripta Mater.* 54 (2006): 1587–1592.
- [122] M. Arai, X. Wu, K. Fujimoto: Inelastic deformation of freestanding plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* 4 [2] (2010): 221–234.
-

-
- [123] E.F. Rybicki, J.R. Shadley, Y. Xiong, D.J. Greving: A cantilever beam method for evaluating Young's modulus and Poisson's ratio of thermal spray coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 4 [4] (1995): 377–383.
- [124] G. Thurn, G.A. Schneider, F. Aldinger: High-temperature deformation of plasma-sprayed ZrO_2 thermal barrier coatings. *Mater. Sci. Eng.* 233 (1997): 176–182.
- [125] M. Ahrens, S. Lampenscherf, R. Vaßen, D. Stöver: Sintering and creep processes in plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 13 [3] (2004): 432–442.
- [126] K.S. Shi, Z.Y. Qian, M.S. Zhuang: Microstructure and properties of sprayed ceramic coating. *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [11] (1988): 924–929.
- [127] D. Schwingel, R. Taylor, T. Haubold, J. Wigren, C. Gualco: Mechanical and thermophysical properties of thick PYSZ thermal barrier coatings: correlation with microstructure and spraying parameters. *Surf. Coating. Tech.* 108–109 (1998): 99–106.
- [128] T. Wakui, J. Malzbender, R.W. Steinbrech: Strain dependent stiffness of plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surf. Coating. Tech.* 200 (2006): 4995–5002.
- [129] S. Paul: Assessing coating reliability through pore architecture evaluation. *Journal of Thermal Spray Technology* 19 [4] (2010): 779–786.
- [130] M. Shinozaki, T.W. Clyne: A methodology, based on sintering-induced stiffening, for prediction of the spallation lifetime of plasma-sprayed coatings. *Acta Mater.* 61 (2013): 579–588.
- [131] A. Kucuk, C.C. Berndt, U. Senturk, R.S. Lima, C.R.C. Lima: Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. I: Four point bend test. *Mater. Sci. Eng.* 284 (2000): 29–40.
- [132] V. Harok, K. Neufuss: Elastic and inelastic effects in compression in plasma-sprayed ceramic coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 10 [1] (2001): 126–132.
- [133] H. Waki, H. Fujioka, Y. Harada, M. Okazaki, A. Kawasaki: Young's modulus of thermal barrier coating and oxidation resistant coating bonded to stainless substrate by four-point bending. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* 4 [2] (2010): 274–285.
- [134] Y. Liu, T. Nakamura, V. Srinivasan, A. Vaidya, A. Gouldstone, S. Sampath: Non-linear elastic properties of plasma-sprayed zirconia coatings and associated relationships with processing conditions. *Acta Mater.* 55 (2007): 4667–4678.
- [135] X. Zhang, M. Watanabe, S. Kuroda: Effects of processing conditions on the mechanical properties and deformation behaviors of plasma-sprayed thermal barrier coatings: Evaluation of residual stresses and mechanical properties of thermal barrier coatings on the basis of in situ curvature measurement under a wide range of spray parameters. *Acta Mater.* 61 (2013): 1037–1047.
- [136] G. Blandin, S.E. Brünings, R.W. Steinbrech, L. Singheiser: Curvature behaviour of multilayer specimens of thermal barrier systems. *Materials Science Forum* 347–349 (2000): 574–579.
- [137] S. Palmqvist: Rissbildungsarbeit bei Vickers-Eindrücken als Maß für die Zähigkeit von Hartmetallen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 33 (1962): 629–633.
- [138] G.K. Beshish, C.W. Florey, F.J. Worzala, W.J. Lenling: Fracture toughness of thermal spray ceramic coatings determined by the indentation technique. *Journal of Thermal Spray Technology* 2 [1] (1993): 35–38.
- [139] J. Malzbender, T.K. Wakui, E. Wessel, R.W. Steinbrech: Fracture behaviour of plasma sprayed thermal barrier coatings. *Fracture Mechanics of Ceramics* 14 (2005): 421–435.

-
- [140] J. Malzbender, R.W. Steinbrech: Fracture resistance of atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surf. Coating. Tech.* 209 (2012): 97–102.
- [141] T. Suga, I. Kvernes, G. Elssner: Fracture energy measurements of ceramic thermal barrier coatings. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 15 [11] (1984): 371–377.
- [142] S.R. Choi, D. Zhu, R.A. Miller: Fracture behavior under mixed-mode loading of ceramic plasma-sprayed thermal barrier coatings at ambient and elevated temperatures. *Eng. Fract. Mech.* 72 (2005): 2144–2158.
- [143] S.R. Choi, D. Zhu, R. A. Miller: Model I, mode II, and mixed-mode fracture of plasma-sprayed thermal barrier coatings at ambient and elevated temperatures. *Fracture Mechanics of Ceramics* 14 (2005): 451–470.
- [144] G.N. Heintze, R. McPherson: Fracture toughness of plasma-sprayed zirconia coatings. *Surf. Coat. Tech.* 34 (1988): 15–23.
- [145] D.Z. Guo, L. J. Wang: Measurement of the critical strain energy release rate of plasma-sprayed coatings. *Surf. Coat. Tech.* 56 (1992): 19–25.
- [146] E.M. Donohue, N.R. Philips, M.R. Begley, C.G. Levi: Thermal barrier coating toughness: measurement and identification of a bridging mechanism enabled by segmented microstructure. *Mater. Sci. Eng.* 564 (2013): 324–330.
- [147] N.A. Fleck, A.C.F. Cocks, S. Lampenscherf: Thermal shock resistance of air plasma sprayed thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014): 2687–2694.
- [148] Y. Yamazaki, A. Schmidt, A. Scholz: The determination of the delamination resistance in thermal barrier coating system by four-point bending tests. *Surf. Coating Tech.* 201 (2006): 744–754.
- [149] M. Arai, Y. Okajima, K. Kishimoto: Mixed-mode interfacial fracture toughness for thermal barrier coating. *Eng. Fract. Mech.* 74 (2007): 2055–2069.
- [150] P.F. Zhao, C.A. Sun, X.Y. Zhu, F.L. Shang, C.J. Li: Fracture toughness measurements of plasma-sprayed thermal barrier coatings using a modified four-point bending method. *Surf. Coating Tech.* 204 (2010): 4066–4074.
- [151] Z.X. Chen, L.H. Qian, S.J. Zhu: Determination and analysis of crack growth resistance in plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Eng. Fract. Mech.* 77 (2010): 2136–2144.
- [152] C. Eberl, X. Wang, D.S. Gianola, T.D. Nguyen, M.Y. He, A.G. Evans, K.J. Hemker: In situ measurement of the toughness of the interface between a thermal barrier coating and a Ni alloy. *J. Am. Ceram. Soc.* 94 [S1] (2011): S120–S127.

Kap. 4

- [153] D.-H. Chung: Elastic moduli of single crystal and polycrystalline MgO. *Phil. Mag.* 8 [89] (1963): 833–841.
- [154] S.P. Terblanche: Thermal-expansion coefficients of yttria-stabilized cubic zirconias. *J. Appl. Cryst.* 22 [3] (1989): 283–284.
- [155] L.S. Dubrovinsky, S.K. Saxena: Thermal expansion of periclase (MgO) and tungsten (W) to melting temperatures. *Phys. Chem. Minerals* 24 [8] (1997): 547–550.
- [156] Alloy IN-738 – Technical Data. INCO – The International Nickel Company. One New York Plaza, New York, N.Y. 10004.

Kap. 5

- [157] J. Malzbender, R.W. Steinbrech: Mechanical methods to determine layer compliances within multilayered composites. *J. Mater. Res.* 18 [6] (2003): 1374–1382.

-
- [158] DIN EN 572-1:2012-11, Glas im Bauwesen - Basiserzeugnisse aus Kalk-Natronsilicatglas - Teil 1: Definitionen und allgemeine physikalische und mechanische Eigenschaften
- [159] SEVNB-Test und 3P-Biegung am Institut für Struktur- und Funktionskeramik der Montanuniversität Leoben (Institutsvorstand: Prof. Dr. R. Danzer, Juni 2011).
- [160] Werkstoffdatenblatt Cu-DHP (Wst.-Nr.: CW024A). Deutsches Kupferinstitut Berufsverband e.V., Am Bonneshof 5, 40474 Düsseldorf.
[https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/SShop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/Datenblaetter/Kupfer/Cu-DHP.pdf](https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/Datenblaetter/Kupfer/Cu-DHP.pdf)
- [161] M.A. Hopcroft, W.D. Nix, T.W. Kenny: What is the Young's modulus of silicon? *Journal of Microelectromechanical Systems* 19 [2] (2010): 292–238.
- [162] CeramTec North America Corporation Material Selection Guide (2003). CeramTec North America Corporation, One Technology Place, Laurens SC 29360, USA.
- [163] UHU Industrieklebstoffe – Produktkatalog 2013. UHU GmbH & Co. KG, Bühl/Baden.

Kap. 6

- [164] S.P. Timoshenko: On the correction for shear of the differential equation for transverse vibrations of bars of prismatic bars. *Philos. Mag.* 41 (1921): 744–746.
- [165] D. Gross, W. Hauger, J. Schröder, W. A. Wall: *Technische Mechanik - Band 2: Elastostatik* (9. Auflage). Springer, Berlin-Heidelberg-New York 2007. S. 152f
- [166] S.P. Timoshenko, J.N. Goodier: *Theory of Elasticity* (3rd Ed.). McGraw-Hill, New York, 1970. S. 63
- [167] L. Nasdala: *FEM-Formelsammlung Statik und Dynamik* (2. Auflage). Springer Vieweg, Wiesbaden 2012. S. 144
- [168] T. Kaneko: On Timoshenko's correction for shear in vibrating beams. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 8 (1975): 1927–1936.
- [169] S.P. Timoshenko: On the transverse vibrations of bars of uniform cross-sections. *Phil. Mag.* 43 (1922): 125–131.
- [170] H. Balke: *Einführung in die Technische Mechanik – Festigkeitslehre*. Springer Berlin+Heidelberg 2008. S. 119–126.
- [171] W.J. O'Donnell: The additional deflection of a cantilever due to the elasticity of the support. *J. Appl. Mech* 27 [3] (1960): 461–64.
- [172] M.F. Kanninen: A dynamic analysis of unstable crack propagation and arrest in the DCB test specimen. *Int. J. Fract.* 10 [3] (1974): 415–430.
- [173] G.R. Cowper: The shear coefficient in Timoshenko's beam theory. *J. Appl. Mech.* 33 [2] (1966): 335–340.
- [174] S. Mostovoy, P.B. Crosley, E.J. Ripling: Use of crack-line-loaded specimens for measuring plane-strain fracture toughness. *J. Mater.* 2 [3] (1967): 661–681.
- [175] G.R. Irwin, J.A. Kies: Critical energy release rate analysis of fracture strength of large welded structures. *Weld. J.* 33 [4], Research Supplement (1954): 193s-198s.
- [176] P. Ostojic, R. McPherson: Determining the critical strain energy release rate of plasma-sprayed coatings using a double-cantilever-beam technique. *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [10] (1988): 891–899.
- [177] C.-J. Li, W.-Z. Wang, Y. He: Measurement of fracture toughness of plasma-sprayed Al₂O₃ coatings using a tapered double cantilever beam method. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [8] (2003): 1437–1439.

-
- [178] C. Berger, M. Schütze: Schlussbericht des Vorhabens 14873 N/1 und 14873 N/2 „Untersuchung der Rissausbreitung in Wärmedämmschichtsystemen unter thermomechanischer Beanspruchung“. Darmstadt und Frankfurt am Main, 2010.
- [179] H. Aleksanoglu, A. Scholz, M. Oechsner, C. Berger, M. Rudolphi, M. Schütze, W. Stamm: Determining a critical strain for APS thermal barrier coatings under service relevant loading conditions. *Int. J. Fatig.* 53 (2013): 40–48.
- [180] A. Saxena, S. J. Hudak Jr.: Review and extension of compliance information for common crack growth specimens. *Int. J. Fract.* 14 [5] (1978): 453–468.
- [181] F. Fischer, U. Beier, F. Wolff-Fabris, V. Altstädt: Toughened high performance epoxy resin system for aerospace applications. *Sci. Eng. Compos. Mater.* 18 [4] (2011): 209–215.
- [182] C. Ullner – Instrumentierte Eindringprüfung. In: K. Herrmann: Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen: Grundlagen und Überblick zu modernen Verfahren. Renningen: Expert-Verlag 2007.
- [183] L.J. Vandeperre, J. Wang, W.J. Clegg: Effects of porosity on the measured fracture energy of brittle materials. *Phil. Mag.* 84 [34] (2004): 3689–3704.

Kap. 7

- [184] M. Oechsner, S. Linn, S. Michelfeit, A. Scholz: Property variations in TBC systems and their impact on component design. 3rd Japanese - German TBC Workshop, München, 25.–27.06.2013. (Daten von Stefan Lampenscherf, Siemens AG, 2007)
- [185] W. Weibull: A statistical distribution function of wide applicability. *J. Appl. Mech.* 18 [3] (1951): 293–297.
- [186] G.R. Irwin: Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate. *J. Appl. Mech.* 24 (1957): 361–364.
- [187] R. John, S.G. Kaldon, D.A. Johnson, D. Coker: Weight function for a single edge cracked geometry with clamped ends. *Int. J. Fract.* 72 (1995): 145–158.
- [188] R. John, B. Rigling: Effect of height to width ratio on K and CMOD solutions for a single edge cracked geometry with clamped ends. *Eng. Fract. Mech.* 60 [2] (1998): 147–156.
- [189] R.A. Sommerfeld: The role of stress concentration in slab avalanche release. *J. Glaciol.* 8 [54] (1969): 451–462.
- [190] I.S. Jones: A wide range weight function for a single edge cracked geometry with clamped ends. *Int. J. Fract.* 89 [1] (1998): 1–18.
- [191] C.P. Chen, M.H. Leipold: Fracture toughness of silicon. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 59 (1980): 469–472.
- [192] K. Yasutake, M. Iwata, K. Yoshii, M. Umeno, H. Kawabe: Crack healing and fracture strength of silicon crystals. *J. Mater Sci.* 21 (1986): 2185–2192.
- [193] S. Rasche, M. Kuna, R. Bermejo, R. Danzer: Determination of mechanical properties of brittle materials by using the small punch test and the ball on three balls test. In: *Proceedings of the 18th European Conference on Fracture*, Dresden, 30.08.–03.09.2010.
- [194] G. Geandier, S. Denis, A. Mocellin: Float glass fracture toughness determination by Hertzian contact: experiments and analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids* 318 (2003): 284–295.
- [195] J.J. Kübler: Fracture toughness of ceramics using the SEVNB method: From a preliminary study to a standard test method. In: *Fracture resistance testing of monolithic and composite brittle materials (ASTM STP 1409)*; J.A Salem, G.D. Quinn, M.G. Jenkins (Hrsg.); American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2002.

- [196] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry,: The temperature dependence of relaxation mechanism in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955): 3701–3707.
- [197] R. Viswanathan: Damage mechanisms and life assessment of high temperature components. ASM International, Metals Park, Ohio 44073, 1989. S. 64ff
- [198] H. Su, D.L. Johnson: Master sintering curve: A practical approach to sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 79 [12] (1996): 3211–3217.
- [199] J.H. Holloman, L.C. Jaffe: Time-temperature relations in tempering steel. *Trans. AIME, Iron and Steel Division* 162 (1945): 223–249.
- [200] F.R. Larson, J. Miller: A time-temperature relationship for rupture and creep stresses. *Trans. ASME* 74 (1952): 765–775.
- [201] H.E. Eaton, J.R. Linsey, R.B. Dinwiddie: The effect of thermal aging on the thermal conductivity of plasma sprayed fully stabilized zirconia. *Thermal Conductivity* 22 (1994): 289–300.
- [202] J.A. Choren, S.M. Heinrich, M.B. Silver-Thorn: Young's modulus and volume porosity relationships for additive manufacturing applications. *J. Mater. Sci.* 48 (2013): 5103–5112.
- [203] A.P. Roberts, E.J. Garboczi: Elastic properties of model porous ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [12] (2000): 3041–3048.
- [204] R.G. Munro: Effective medium theory of the porosity dependence of bulk moduli. *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [5] (2001): 1190–1192.
- [205] W. Pabst, E. Gregorová, G. Tichá: Elasticity of porous ceramics – A critical study of modulus-porosity relations. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006): 1085–1097.
- [206] A.J.A. Winnubst, K. Keizer, A.J. Burggraaf: Mechanical properties and fracture behaviour of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics. *J. Mater. Sci.* 18 (1983): 1958–1966.
- [207] S.L. Dole, O. Hunter, Jr.: Elastic properties of hafnium and zirconium – oxides stabilized with praseodymium or terbium Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 66 [3] (1983): c47–c49.
- [208] J. Luo, R. Stevens: Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics. *Ceram. Int.* 25 (1999): 281–286.
- [209] T. Fujii, T. Takahashi: Development of operating temperature prediction method using thermophysical properties change of thermal barrier coatings. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 126 (2004): 102–106.
- [210] F. Cernuschi, L. Lorenzoni, S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, T. Mäntylä: Studies of the sintering kinetics of thick thermal barrier coatings by thermal diffusivity measurements. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005): 393–400.
- [211] Y. Tan, J.P. Longtin, S. Sampath, H. Wang: Effect of the starting microstructure on the thermal properties of as-sprayed and thermally exposed plasma-sprayed YSZ coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 [3] (2009): 710–716.
- [212] Y. Tan, J.P. Longtin, S. Sampath, D. Zhu: Temperature-gradient effects in thermal barrier coatings: An investigation through modeling, high heat flux test, and embedded sensor. *J. Am. Ceram. Soc.* 93 [10] (2010): 3418–3426.
- [213] R.W. Steinbrech: Thermomechanical behaviour of plasma sprayed thermal barrier coatings. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 23 [4] (2002): 397–408.
(Proc. of the 26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B. 13.-18.01.2002, Cocoa Beach, Florida, USA)
- [214] X. Wang, J.-S. Kim, A. Atkinson: Constrained sintering of 8 mol% Y_2O_3 stabilised zirconia films. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012): 4121–4128.

-
- [215] M.N. Rahaman: Ceramic Processing and Sintering (2nd Edition). New York: Marcel Dekker 2003. S. 472
- [216] G. Bernard-Granger, C. Guizard: Apparent activation energy for the densification of a commercially available granulated zirconia powder. J. Am. Ceram. Soc. 90 [4] (2007): 1246–1250.
- [217] V. Pouchly, K. Maca, Z. Shen: Two-stage master sintering curve applied to two-step sintering of oxide ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013): 2275–2283.
- [218] J.-S. Kim, R.A. Rudkin, X. Wang, A. Atkinson: Constrained sintering kinetics of 3YSZ films. J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011): 2231–2239.
- [219] A. Cocks, N. Fleck, S. Lampenscherf: A brick model for asperity sintering and creep of APS TBCs. J. Mech. Phys. Solid. 63 (2014): 412–431.
- [220] W. Wang, C. Li, G. Yang: Relationships between the microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed coatings. Journal of Pressure Equipment and Systems 3 (2005): 93–101.
- [221] R.G. Hutchinson, J.W. Hutchinson: Lifetime assessment for thermal barrier coatings: Tests for measuring mixed mode delamination toughness. J. Am. Ceram. Soc. 94 [S1] (2011): S85–S95.
- [222] M. Shimada, K. Matsushita, S. Kuratani, T. Okamoto, M. Koizumi, K. Tsukuma, T. Tsukidat: Temperature dependence of Young's modulus and internal friction in alumina, silicon nitride, and partially stabilized zirconia ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 67 [2] (1984): C-23–C-24.
- [223] J.W. Adams, R. Ruh, K.S. Mazdiasni: Young's modulus, flexural strength, and fracture of yttria-stabilized zirconia versus temperature. J. Am. Ceram. Soc. 80 [4] (1997): 903–908.
- [224] D. Nies: Entwicklung eines Prüfverfahrens zur laserinduzierten thermischen Ermüdung thermischer Schutzschichten mittels einer Laser-Thermoschockprüfeinrichtung. Dissertation, Fakultät III – Prozesswissenschaften, TU Berlin 2012
- [225] K. Kokini, A. Banerjee, T.A. Taylor: Thermal fracture of interfaces in precracked thermal barrier coatings. Mater. Sci. Eng. 323 (2002): 70–82.

Anhang

- [226] Jumbo: The Plane that Changed the World. Dokumentarfilm, Regie: Christopher Spencer, UK/CAN 2013. (https://www.youtube.com/watch?v=gI_xl2cZaw0)
- [227] Z. Spakovszky: 16.050 Thermal Energy, Fall 2002 (MIT OpenCourseWare: Massachusetts Institute of Technology).
<http://ocw.mit.edu/courses/aeronautics-and-astronautics/16-050-thermal-energy-fall-2002>
(Accessed 9 Dec, 2014). License: Creative Commons BY-NC-SA | Vorlesungsskript unter: .../lecture-notes/
- [228] C.-G. Seydel: Gasturbinen der nächsten Generation (Vortrag). Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Institut für Antriebstechnik. Gehalten am 24.10.2012 an der RWTH Aachen.
- [229] Broschüren für Gasturbinen SGT5-4000F und SGT5-8000H. Siemens AG, Energy Sector, Erlangen, 2014.
- [230] 9HA Gas Turbine - World's Largest, Most Efficient Gas Turbine. GE Power & Water, General Electric Company, 2014.
- [231] Gas Product Solutions: Technical performance - Gas turbine range. Alstom Power, Alstom 2014.
- [232] J-series Gas Turbine. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 2012.

-
- [233] J. Braun: Thermodynamische Grundlagen (Kap. 2). In: C. Lechner, J. Seume (Hrsg.): Stationäre Gasturbinen (2., neu bearbeitete Auflage). Berlin/Heidelberg: Springer 2010.
- [234] A.W. Reichert: Sekundärluftsystem (Kap. 16). In: C. Lechner, J. Seume (Hrsg.): Stationäre Gasturbinen (2., neu bearbeitete Auflage). Berlin/Heidelberg: Springer 2010
- [235] S. Ausmeier: Innovative Gasturbinen-Prozesse zur Steigerung von Wirkungsgrad und Wirtschaftlichkeit. Dissertation am Fachbereich Maschinenwesen der Universität Essen, 2002.
- [236] Y.B. Zel'dovich: The oxidation of nitrogen in combustion explosions. *Acta Physicochimica U.S.S.R.* 21 (1946): 577–628.
- [237] Committee to Identify Potential Breakthrough Technologies and Assess Long-Term R&D Goals in Aeronautics and Space Transportation Technology et al.: Maintaining U.S. Leadership in Aeronautics - Breakthrough Technologies to Meet Future Air and Space Transportation Needs and Goals. Washington, D.C.: National Academy Press, 1998.
- [238] A.H. Lefebvre: Gas Turbine Combustion (2nd Ed.). Philadelphia (PA, USA): Taylor & Francis 1998. Kap. 9.6 (S. 338f)
- [239] W. Krebs, J. Hellat, A. Eroglu: Technische Verbrennungssysteme (Kap. 10). In: C. Lechner, J. Seume (Hrsg.): Stationäre Gasturbinen (2., neu bearbeitete Auflage). Berlin/Heidelberg: Springer 2010.
- [240] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker: Mechanisches Verhalten der Werkstoffe (4. überarb. u. erw. Auflage). Wiesbaden: Springer-Vieweg 2012. Kap. 7.
- [241] S. Lakiza, O. Fabrichnaya, M. Zinkevich, F. Aldinger: On the phase relations in the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_{0.15}\text{-Al}_{0.15}$ system. *J. Alloys Compd.* 420 (2006): 237–245.
- [242] F.F. Lange: Transformation toughening. *J. Mater. Sci.* 17 [1] (1982): 225–263.
- [243] S. Stecura: Effects of compositional changes on the performance of a thermal barrier coating system. NASA TM-78976, National Aeronautics and Space Administration, 1978.
- [244] F.F. Lange: Transformation toughening – Part 3 (Experimental observations in the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system). *J. Mater. Sci.* 17 [1] (1982): 240–246.
- [245] R.P. Ingel, R.W. Rice and D. Lewis: Room-temperature strength and fracture of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ single crystals. *J. Am. Ceram. Soc.* 65 [7] (1982): c108–c109.
- [246] T. Sakuma, Y.-I. Yoshizawa, H. Suto: The microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia prepared by arc-melting. *J. Mater. Sci.* 20 [7] (1985): 2399–2407.
- [247] C. Mercer, J.R. Williams, D.R. Clarke, A.G. Evans: On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia. *Proc. R. Soc.* 463 [2081] (2007): 1393–1408.
- [248] R.A. Miller, R.G. Garlick, J.L. Smialek: Phase distributions in plasma-sprayed zirconia-yttria. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 62 (1983): 1355–1358.

Onlinequellen

Webseiten können meist im Internet Archive (<http://archive.org/web/>) nachgeschlagen werden.

- [249] www.umweltbundesamt.de/daten/energiebereitstellung-verbrauch/konventionelle-kraftwerke-erneuerbare-energien --> Brennstoffausnutzungsgrad und Wirkungsgrad fossiler Kraftwerke (14.06.2016)
- [250] www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/6_abb_entwicklung-brennstoffausnutzungsgrad_2016-06-14.png (14.06.2016)
- [251] Fact Sheet: Gasturbine SGT5-8000H (Siemens AG, 2012)
www.siemens.com/press/pool/de/events/2012/energy/2012-02-SGT5-8000H/factsheet-gasturbine-sgt5-8000h-d.pdf (01.10.2016)
- [252] Hochtemperaturwerkstoffe/Wärmedämmschichten/Beschichtungsanlage, TU Braunschweig, Fakultät für Maschinenbau, Institut für Werkstoffe.
www.tu-braunschweig.de/ifw/forschung/htwerkstoffe/wrmedmmsch/atmosphplasma (03. Dezember 2014)
Webseite (ältere Version) im Internet Archive verfügbar unter:
web.archive.org/web/20120217020102/http://www.ifw.tu-bs.de/ifw/deutsch/forschung/hochtemp/tbc/aps/index.htm
- [253] Neue Wärmedämmschichten (WDS). Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1). www.fz-juelich.de/ief/ief-1/index.php?index=21 (19. Januar 2012)
Webseite (ohne Bild) im Internet Archive verfügbar unter:
web.archive.org/web/20120119034529/http://www2.fz-juelich.de/ief/ief-1/index.php?index=21
- [254] T. Rasp: Sintern keramischer Schichten auf steifen Substraten. Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik (IWM), Wöhlerstraße 11, 79108 Freiburg.
(www.simpartix.de/projektbeispiele/sintern/)
- [255] www.matweb.com (Material Property Data)
MatWeb. 2020 Kraft Drive, Blacksburg, VA 24060, USA.
- [256] www.goodfellow.com/de (→ Katalog → Materialeigenschaften)
Goodfellow GmbH, Postfach 13 43, 61213 Bad Nauheim



Anhang

A Hintergrund: Gasturbinen

Arbeitsweise

Aus thermodynamischer Sicht arbeiten GT nach dem (rechtslaufenden) Joule- bzw. Brayton-Kreisprozess⁴⁰. Im Idealfall wird hierbei zunächst eingesaugtes Gas niedriger Temperatur (= Umgebungsluft) im Kompressor isentrop verdichtet und anschließend durch Zugabe und Zündung von Brennstoff in der Brennkammer isobar erwärmt. Dadurch expandiert es isentrop und verrichtet in der eigentlichen „Turbine“ bzw. am Rotor Arbeit (Abb. A.1). Diese Arbeit – reduziert um den zum Betrieb des Kompressors benötigten Anteil (ca. 50 %) – wird bei IGT zum Antrieb eines Generators und somit zur Stromerzeugung genutzt. Bei modernen Strahltriebwerken dient sie hingegen vorrangig zum Antrieb des Mantelpropellers (engl. „fan“), der den Mantelstrom und somit den Großteil des Triebwerksschubes (ca. 70–80 %) erzeugt [226].

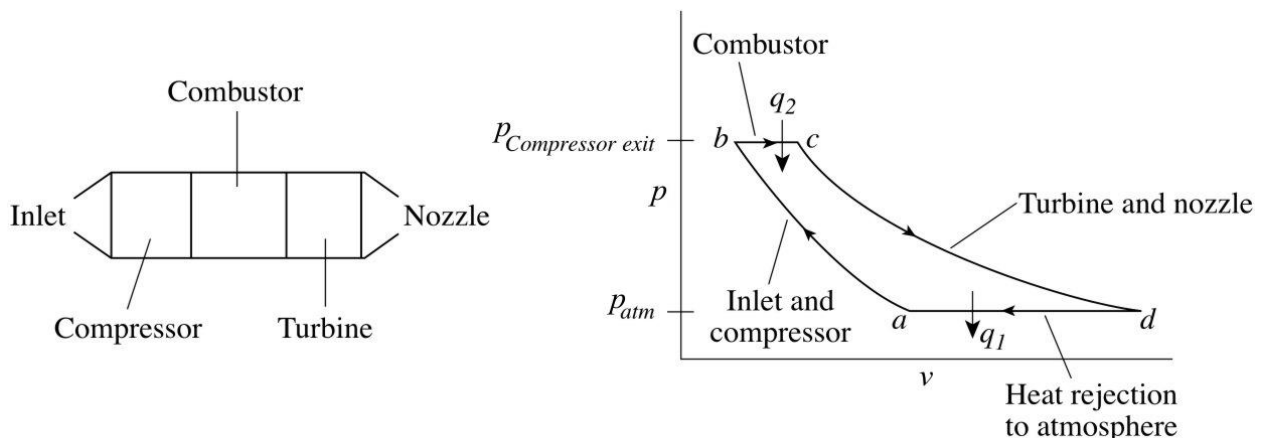


Abb. A.1: Skizze der Strahltriebwerkskomponenten und zugehörige thermodynamische Zustände im p-v-Diagramm (q_1/q_2 ...zugeführte/abgeführte spezifische Wärme) [227]

Für Designbetrachtungen realer Maschinen ist es sinnvoll, als Effizienzkriterium die auf den Luftmassenstrom \dot{m} bezogene maximale Leistung \dot{W}_{\max} heranzuziehen, da aus thermodynamischer Sicht ein Joule-/Brayton-Kreisprozess mit maximaler thermischer Effizienz eine gegen null gehende Arbeitsleistung aufweisen würde [227].

Diese spezifische Maximalleistung berechnet sich unter Vernachlässigung des Brennstoffes in Abhängigkeit der Kompressor- und Turbineneintrittstemperatur (T_a und T_c) sowie der spezifischen Wärmekapazität c_p des Gases zu

⁴⁰ nach James Prescott Joule (1818–1889) und George Brayton (1830–1892)

$$\frac{\dot{W}_{\max}}{\dot{m}} = c_p T_a \left(1 + \frac{T_c}{T_a} - 2 \left(\frac{T_c}{T_a} \right)^{1/2} \right) \quad [227] \quad (\text{A.1})$$

Moderne Aggregate der führenden Hersteller erreichen derzeit (2014) spezifische Leistungswerte von etwa 450–500 kW/(kg/s) [228] [229] [230] [231] [232].

Komponentenkühlung

Die Nutzarbeit (bzw. Effizienz) realer GT-Prozesse ist in der technischen Umsetzung im Vergleich zum idealen Prozess reduziert. Sie kann durch eine Erhöhung der Turbineneintrittstemperatur (TET) gesteigert werden. Dies verlangt nach immer besseren HT-Materialien und/oder einer stärkeren Kühlung, was jedoch eine mögliche Wirkungsgradsteigerung begrenzt. Bereits heute werden am Eintritt des Turbinenbereichs Gastemperaturen oberhalb des Schmelzpunktes und damit erst recht oberhalb der Einsatztemperatur der verwendeten Werkstoffe (ca. 850–950°C) realisiert. Der Gesamtkühlluftbedarf liegt bei ca. 10–12 % der Verdichteransaugmenge [233], wobei die Kühlung der Brennkammern aufgrund des meist nur geringen Einflusses auf den Wirkungsgrad nicht eingerechnet ist. Allein die erste Stufe des Turbinenbereichs benötigt typischerweise 5 % der Verdichteransaugmenge. Die Kühlung der Turbinenbeschaukelung erfolgt z. B. konvektiv im Inneren der Schaufel mit anschließender Ausblasung über deren Hinterkante oder als Filmkühlung an der heißgasumströmten Oberfläche, wodurch die angesaugte und mitverdichtete Kühlluft dem Arbeitsmedium wieder zugeführt wird. Einschließlich der Brennkammerkühlung nimmt mehr als ein Viertel der Verdichteransaugluft den Weg durch das sogenannte Sekundärluftsystem (Abb. A.2) [233] [234].

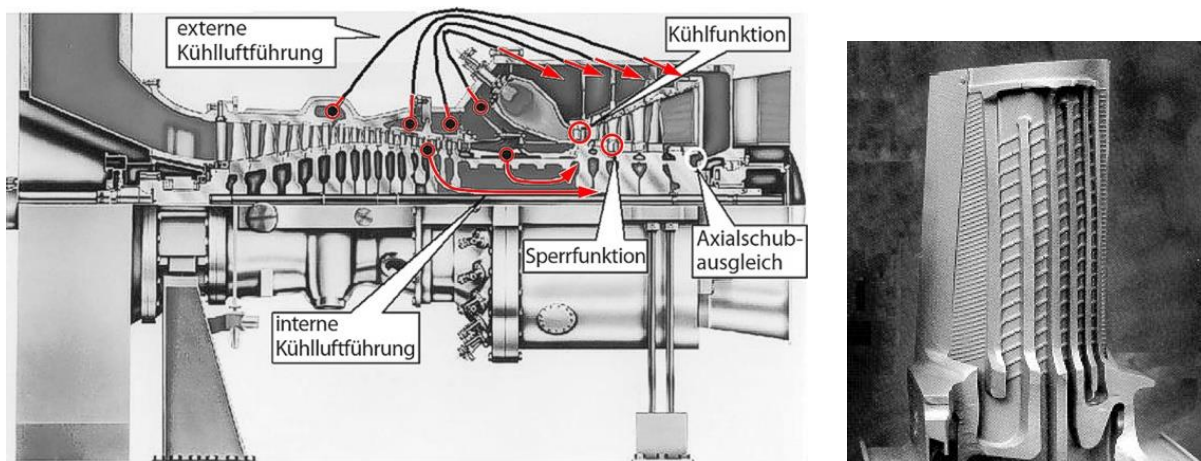


Abb. A.2: Sekundärluftsystem einer Siemens SGT6-4000F (V84.3A)-Gasturbine (170 MW), stark vereinfacht) [234] und Längsschnitt einer filmgekühlten Schaufel der ersten GT-Laufreihe mit sichtbaren Kühlluftkanälen [235]

Entwicklung der Einsatzgrenzen von Turbinenkomponenten

Durch die Komponentenkühlung war bis in die 1980er Jahre hinein eine Steigerung der Heißgastemperatur im Vergleich zum ungekühlten Betrieb von maximal ca. 250°C

möglich. Diese Differenz wurde mit der Einführung von WDS zum Ende des genannten Jahrzehntes bis 2014 noch einmal um ca. 300°C angehoben (Abb. A.3).

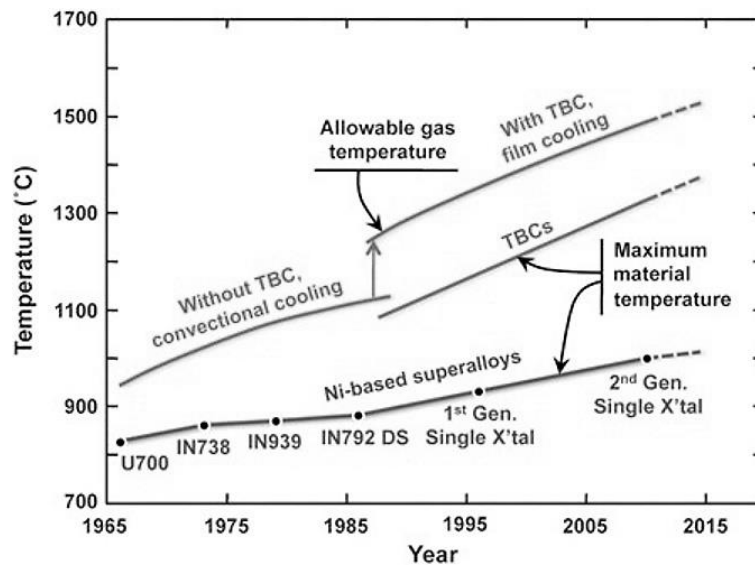


Abb. A.3: Entwicklung der Temperaturgrenzen für den Einsatz von Ni-Basislegierungen⁴¹ und WDS sowie der maximal tolerablen HG-Temperatur („Without/With TBC“) [14]

CO- und NO_x-Emissionen

Ein wichtiger limitierender Faktor bei der Erhöhung der TET ist die Schadstoffbildung. Abhängig von der Brennkammertemperatur stellt sich ein charakteristisches Verhältnis zwischen den zwei bedeutsamsten bei der Verbrennung entstehenden Luftschadstoffen Kohlenmonoxid (CO) und thermischen Stickoxiden (NO_x, Zeldovich-Mechanismus [236]) ein (Abb. A.4). Nur in einem kleinen Bereich zwischen 1670 und 1900 K (1397–1627°C) sind die Werte von CO und NO_x unterhalb der in vielen Industrieländern gängigen Grenzwerte von 25 bzw. 15 ppm(v) (Tab. A.1). Das grundlegende Ziel aller Ansätze zur Schadstoffreduzierung ist es daher, die Verbrennungszone(n) über den gesamten Leistungsbereich der Maschine in diesem engen Temperaturband zu halten [237].

⁴¹ Die Temperaturerhöhung wurde durch Legierungsentwicklung bzw. verbesserte Herstellungsverfahren ermöglicht.

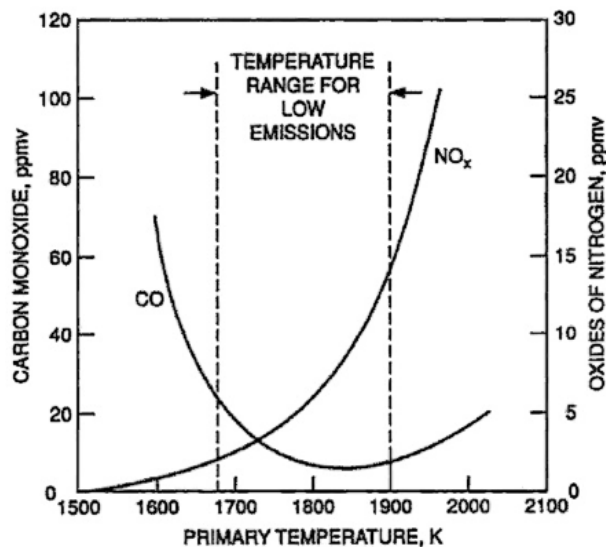


Abb. A.4: Einfluss der Primärzonen-Brenntemperatur auf die CO- und NO_x-Emissionen⁴² [238]

Tab. A.1: NO_x-Emissionsvorschriften für mit Erdgas betriebene Kraftwerke [239]

Land, Region	NO _x -Grenzwerte, ppm bez. auf 15 % O ₂
Europa	15–25
USA	3–25
Japan	5–9 ⁽⁴³⁾
Welt	25 und höher

B Phasendiagramm YSZ

Reines ZrO₂ hat einen Schmelzpunkt von 2680°C und kristallisiert abhängig von der Temperatur in drei verschiedenen Phasen: der kubischen (2680°C > ϑ > 2370°C), tetragonalen (2370° > ϑ > 1170°C) und monoklinen Phase (1170°C > ϑ). Der letzte Übergang (t → m) verläuft diffusionslos und wird daher auch als martensitisch bezeichnet. Er vollzieht sich durch geringe Verschiebungen der Atome und ist mit einer Volumenexpansion von 3–5 % sowie hohen Scherdehnungen von 1–7 % verbunden. Die daraus resultierenden Eigenspannungen und Mikrorisse ziehen große Schädigungen nach sich und machen reines ZrO₂ als Strukturkeramik unbrauchbar. Durch das Hinzufügen eines die Hochtemperaturphase stabilisierenden Oxides (z. B. 7 Gew.% Y₂O₃) wird die Volumenänderung unterdrückt und die tetragonale Morphologie verharret in der sogenannten t'-Phase, einer metastabilen Abwandlung (teilstabilisiertes Zirkonoxid). Höhere Konzentrationen Y₂O₃ stabilisieren hingegen im zunehmenden Maße die kubische Morphologie, welche schlechtere Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften aufweist (vollstabilisiertes Zirkonoxid) [22] [240]. Abb. A.5 zeigt die zirkonoxidreiche Seite des Systems ZrO₂-Y₂O₃ bzw. ZrO₂-YO_{1,5} in einem neueren Diagramm von 2006 [241].

⁴² Bei der Angabe der NO_x-Gehalte im Abgas von Gasturbinen werden diese auf einen einheitlichen Sauerstoffwert von 15 % O₂ im Luftüberschuss bezogen (ppm bei 15 % O₂), da sonst eine Konzentrationsverringerung durch Luftverdünnung möglich wäre. Der Kohlenmonoxid-Anteil in ppm(v) ist das molare Verhältnis von CO zum gesamten Abgas.

⁴³ „single digit emissions“

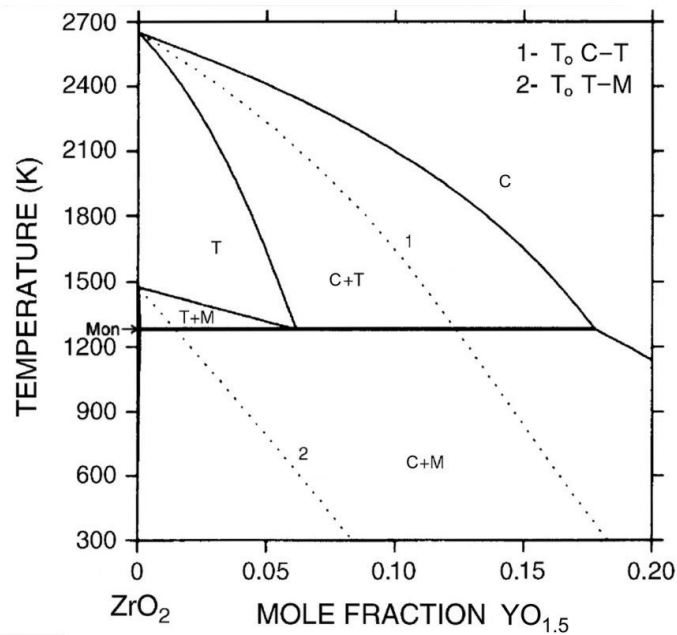


Abb. A.5: Ausschnitt des Phasendiagramms für das System $\text{ZrO}_2\text{--YO}_{1.5}$
(— Gleichgewicht, \cdots metastabil) [241]

Tetragonale Phasenanteile, welche unterhalb der Linie $T_0(t\text{-}m)$ nicht umgewandelt sind, werden als metastabil bezeichnet. Sie besitzen Y_2O_3 -Gehalte oberhalb der Gleichgewichts-Löslichkeitsgrenze. In technischen Zirkonoxidkeramiken mit Y_2O_3 -Anteilen zwischen 6–8 Gew.% bilden sie den Hauptbestandteil und bewirken die günstigen mechanischen Eigenschaften des Materials durch Umwandlungsverstärkung [242].

Da die Phasenanteile des Yttriumoxids ($\text{YO}_{1.5}$, Y_2O_3) in der Literatur sowohl in Gew.% als auch in mol.% (Atomprozent) angegeben werden, zeigt Tab. A.2 verschiedene in die jeweils anderen Einheit umgerechnete Werte⁴⁴. Häufig finden die Bezeichnungen wie „3YSZ“ und „8YSZ“ Verwendung, wobei Letztere ein hohes Verwechslungspotential birgt. Es kann hiermit sowohl das teilstabilisierte Material mit etwa 8 Gew.% $\text{YO}_{1.5}/\text{Y}_2\text{O}_3$ oder 8 mol.% $\text{YO}_{1.5}$ als auch das vollstabilisierte Material mit 8 mol.% Y_2O_3 gemeint sein. In dieser Arbeit bezeichnet „8YSZ“ stets teilstabilisiertes und „F-YSZ“ vollstabilisiertes Material.

⁴⁴ Diese ergeben sich unter Nutzen der molaren Massen: $M_Y = 88,906 \text{ g/mol}$, $M_{Zr} = 91,224 \text{ g/mol}$, $M_O = 15,999 \text{ g/mol}$.

Tab. A.2: Anteilswerte von Yttriumoxid in YSZ (Gew.%, mol.%)

Gew. % Y ₂ O ₃ od. YO _{1,5} in ZrO ₂	mol. %	
	YO _{1,5} in ZrO ₂	Y ₂ O ₃ in ZrO ₂
3	3,27	1,66
5,36	5,83	3
6	6,51	3,37
6,45	7	3,63
7	7,59	3,95
7,09	7,69	4
7,38	8	4,17
8	8,67	4,53
12	12,95	6,93
13	14,02	7,54
13,74	14,81	8

C YSZ: Bruchzähigkeit und zyklische Lebensdauer

Ende der 70er Jahren korrelierten Wissenschaftler der National Aeronautics and Space Administration (NASA) die Lebensdauer von YSZ-WDS bei thermozyklischen Versuchen mit dem Y₂O₃-Gehalt [243]. Die meisten Versagenszyklen wiesen demnach Schichten mit einem Y₂O₃-Gehalt von 6,15 Gew.% (3,45 mol.%) auf.

Stellt man diesen Ergebnissen – wie in Abb. A.6 geschehen – die gemessenen K_{Ic} -Werte von dichtem YSZ gegenüber [244] [245] [246], so kann ein Zusammenhang zwischen der Lebensdauer und dem Spannungsintensitätsfaktor grob abgeleitet werden, wenngleich das Maximum bei Letzterem bei etwa 3,95 Gew.% (2,2 mol.%) Y₂O₃ anzusiedeln ist.

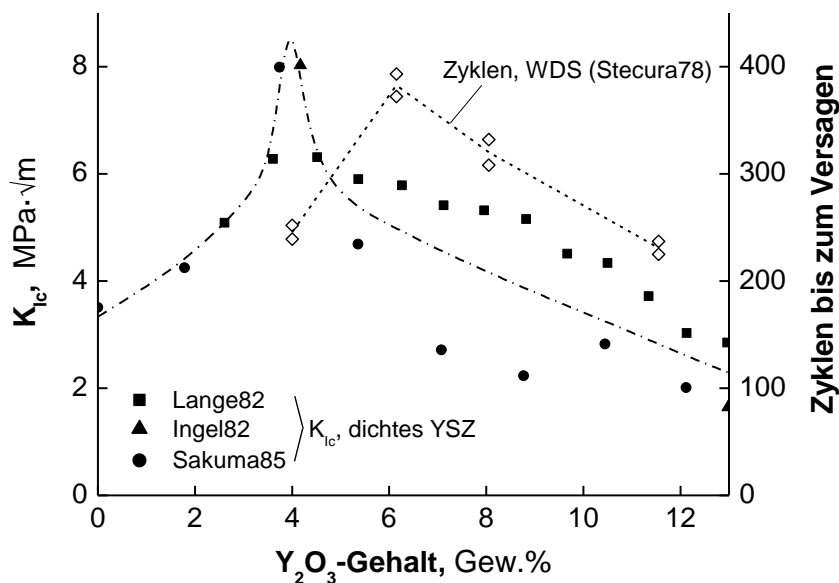


Abb. A.6: Vergleich von Bruchzähigkeit (dichtes Material) und Lebensdauer (plasmagespritzte WDS) von YSZ [243] [244] [245] [246]

Beachtet werden muss jedoch, dass der Mechanismus der Umwandlungsverstärkung ($t \rightarrow m$), welcher für die hohe Zähigkeit dichter Zirkonoxidkeramiken ursächlich ist, in WDS nicht wirksam wird. Es bleibt daher größtenteils ungeklärt, warum YSZ WDS mit 7–8 mol.% $\text{YO}_{1.5}$ (ca. 7 Gew.%) die experimentell ermittelten herausragenden zyklischen Beständigkeiten besitzen [25]. Eine wahrscheinliche Ursache ist das Wirken ferroelastischer Mechanismen wie die Keimbildung von Domänen, weniger die Bewegung vorexistierender Domänengrenzen [247].

Abb. A.7 zeigt die Änderung der Phasenzusammensetzung über dem Y_2O_3 -Gehalt von YSZ WDS sowie die Korrelation des tetragonalen Anteils mit der zyklischen Lebensdauer.

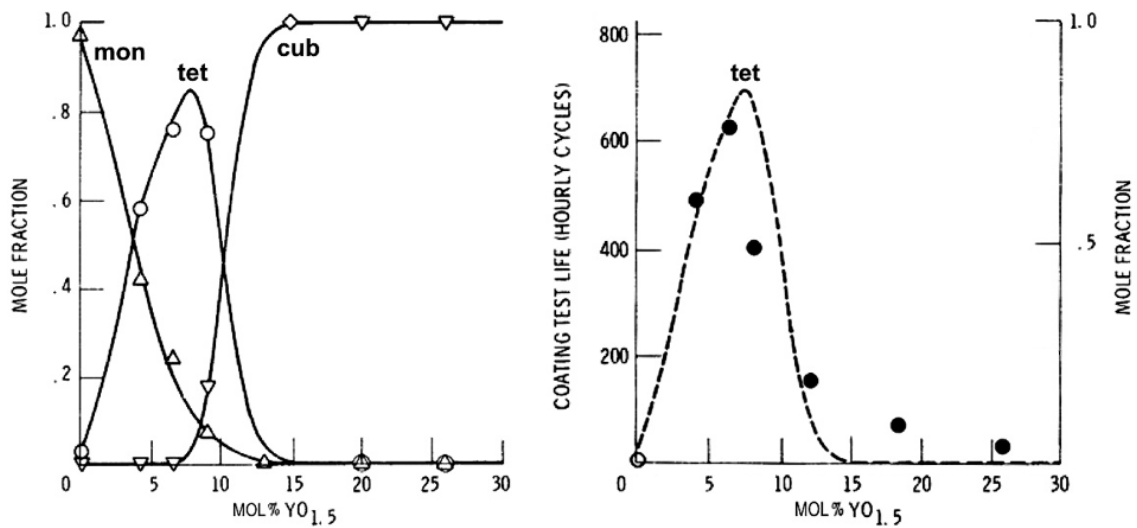


Abb. A.7: Phasenanteile von YSZ WDS bei RT (links) und Korrelation der tetragonalen Phase mit der zyklischen Lebensdauer in Laborversuchen (rechts) [248]

D Randbedingungen in der 1D-Aufheiz-Simulation (Abschnitt 2.2.1)

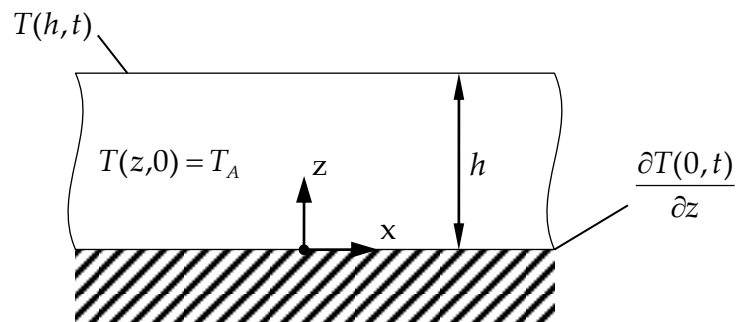


Abb. A.8: Modell einer Wärmedämmschicht der Dicke h auf einem Substrat mit Anfangs- und Randbedingungen der Temperatur

Der vorgegebene Temperaturverlauf an der Oberfläche ($z = h$) beträgt:

$$T(h, t) = 1270^\circ\text{C} - \frac{1270^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}}{\exp(t/2,5s)} \quad (\text{A.2})$$

(Dirichlet-Randbedingung).

Die Wärmestromdichte j_Q an der Grenzfläche zum Substrat soll sich proportional zur Differenz zwischen T_A und der dort vorliegenden Temperatur entwickeln (konvektiver Wärmeübergang), d. h.

$$j_Q(0,t) = \frac{-\lambda \cdot m_T}{T(0,\infty) - T_A} (T(0,t) - T_A), \quad (\text{A.3})$$

mit einem globalen Temperaturgradient im stationären Zustand

$$m_T = \frac{T(h,\infty) - T(0,\infty)}{h} = \frac{300\text{K}}{h}. \quad (\text{A.4})$$

Somit stellt sich an der Grenzfläche eine Temperatur von 970°C ein. Die dortige Neumann-Randbedingung lautet schließlich

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial z} = m_T \frac{T(0,t) - T_A}{T(0,\infty) - T_A}. \quad (\text{A.5})$$

E Verwendete Prüftechnik (TDCB- und SENUD-Versuche)

Tab. A.3: Verwendete Messtechnik (TDCB-Messungen, Abschnitt 6.4)

Geräteart	Modell	Hersteller, Ort	Baujahr
Großteil der Messungen:			
Mech. Prüfmaschine	Universalprüfmaschine 148650 (bis 250 kN)	Zwick, Ulm	1997
Kraftaufnehmer	10 kN	Gassmann Theiss Messtechnik GmbH (GTM), Bickenbach	1997
Wenige Messungen zu Beginn der Arbeiten:			
Mech. Prüfmaschine	Universalprüfmaschine BZ2.5/TN1S (bis 2,5 kN)	Zwick, Ulm	1999
Kraftaufnehmer	KAP-Z (bis 2 kN)	Angewandte System-Technik GmbH, Dresden	1999

Tab. A.4: Verwendete Messtechnik (SENUD-Messungen, Abschnitt 7.1.4)

Geräteart	Modell	Hersteller, Ort	Jahr
Großteil der Messungen:			
Mech. Prüfmaschine	Universalprüfmaschine BZ2.5/TN1S (bis 2,5 kN)	Zwick, Ulm	1999
Kraftaufnehmer	KAP-Z (bis 2 kN)	Angewandte System-Technik GmbH, Dresden	1999
Biege-Mess-System (induktiv)	PMA-23 (Auflösung: <0,15 µm)	MAYTEC Mess- und Regeltechnik GmbH, Singen	2000
Axialdehnungs- aufnehmer	EXA 25-0,625o (Messbasis: 25 mm, rel. Messfehler: ±0,1 %)	SANDNER-Messtechnik GmbH, Biebesheim am Rhein	2012
Wenige Messungen zu Beginn der Untersuchungen:			
Mech. Prüfmaschine	Universalprüfmaschine 148650 (bis 250 kN)	Zwick, Ulm	1997
Kraftaufnehmer	10 kN	Gassmann Theiss Messtechnik GmbH (GTM), Bickenbach	1997
Biege-Mess-System (induktiv)	PMA-06	MAYTEC Mess- und Regeltechnik GmbH, Singen	1997

F FE-Simulation der TDCB-Nachgiebigkeit

Da bei der realen TDCB-Geometrie die Kraft von der Maschine über eine Stiftverbindung auf den Prüfkörper übertragen wird, wurde im entsprechenden FE-Modell der Stift als Teil des Prüfkörpers angesehen. Dadurch wird der Nachgiebigkeit zwar ein weiterer Beitrag hinzugefügt, auf den eigentlich relevanten Anstieg der Nachgiebigkeit dC/da hat diese Maßnahme jedoch keinen Einfluss – der Beitrag ist konstant für beliebige Kerblängen.

Das im Programm Mentat des Herstellers MSC.Software erstellte Modell (Abb. A.9) bildet unter Ausnutzung der Symmetrien $\frac{1}{4}$ der tatsächlichen TDCB-Konfiguration ab. Randbedingungen, Schichtdicke, Summe der externen Kräfte sowie die sich ergebenden Verschiebungen wurden entsprechend angepasst bzw. umgerechnet. Das Modell beschreibt den Kompakt-TDCB mit einer integrierten „Schicht“ aus Stahl der Dicke 0,34 mm. Für eine Kerblänge von $a = 10$ mm besitzt es 6711 sogenannte „Hex20“-Elemente (Hexaeder mit quadratischen Ansatzfunktionen) und 32805 Knoten.

Um das Modell einfach zu halten, wurde wie oben erwähnt auf die Implementierung eines Bohrung-Stift-Kontaktes verzichtet. Dies erforderte jedoch eine Modifizierung der Geometrie und Materialsteifigkeit des Stiftes, welcher als fest mit dem Prüfkörper verbundener Halbstift mit einem entsprechend erhöhtem E-Modul E_0 in das Modell einging. Er berechnete sich unter der Bedingung einer gleichbleibenden Biegesteifigkeit EI_y über:

$$E_{\cap} = \frac{I_o}{I_{\cap}} E_o = \frac{18\pi^2}{9\pi^2 - 64} E_o. \quad (\text{A.6})$$

I_o, I_{\cap} sind die axialen Flächenträgheitsmomente I_y für den Voll- und Halbzylinder (Koordinatenursprung jeweils im Schwerpunkt).

Daraus ergibt sich mit $E_o = 210 \text{ GPa}$ ein Ersatz-E-Modul von $\sim 1500 \text{ GPa}$. Würde man eine konstant bleibende korrigierte Schubsteifigkeit $\kappa \cdot GA$ zur Grundlage nehmen, so käme man wegen $G \sim E$ auf einen Ersatz-E-Modul von unter 500 GPa ($\kappa_o = 1,15\kappa_{\cap}$ [173]). Da das Dicke/Länge-Verhältnis des „Stiftbalkens“ durch die Geometrieänderung jedoch reduziert wird, sinkt auch der Schubanteil bei der Stiftverformung und die Nutzung des höheren Wertes scheint gerechtfertigt.

Zur Vermeidung von Zugspannungen an den Stiftseiten wurde der Radius an der Unterseite Stiftes durch die Entfernung von Elementen leicht verjüngt (s. Abb. A.9). Tab. A.5 gibt eine Übersicht der verwendeten Materialdaten. Sämtliche Eigenschaften wurden als linear-elastisch modelliert.

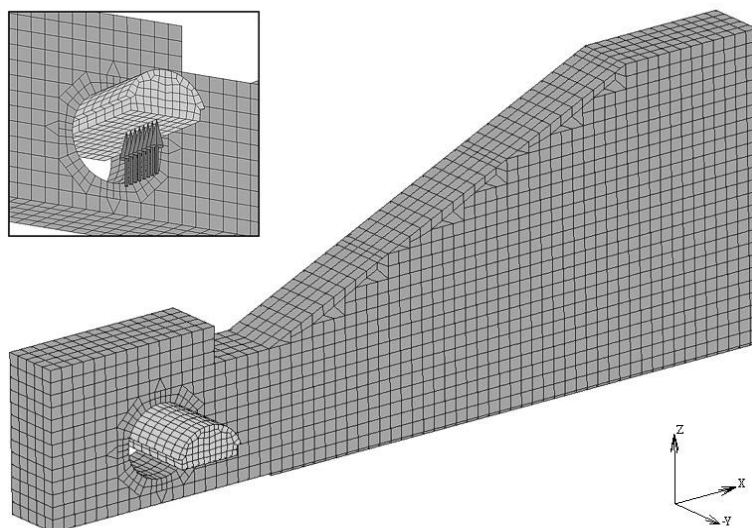


Abb. A.9: FE-Modell der TDCB-Geometrie mit 0,34 mm dicker Stahlschicht; Materialien unterschiedlich gefärbt; oben links: Kraftangriff

Tab. A.5: Materialdaten der Komponenten im linear-elastischen Modell

	Stahl	'1500GPa'	Stahl-Schicht
Elastizitätsmodul, GPa	210	1500	210
Querkontraktionszahl	0,29	0,29	0,29
modellierte Dicke, mm	–	–	(2×) 0,17

Um dem realen Kraftangriff der Stiftverbindung nahe zu kommen wurde die Gesamtkraft gemäß der Abb. A. verteilt. Sie betrug für die dargestellten 4 Teilkräfte 500 N was bei einer vollständigen realen Konfiguration 1000 N entspräche.

Zur Lösung wurde das Modell an MSC.Marc übergeben. Abb. A.10 zeigt einen typischen Verlauf der z-Verschiebungen w an der Unterseite des „Halbstiftes“. Zur

Berechnung der Nachgiebigkeit wurde der MW der Verschiebungen der Knoten der angreifenden Punktkräfte \bar{w}_{KA} herangezogen.

Die Berechnung der TDCB-Nachgiebigkeit am Kraftangriffspunkt erfolgte über

$$C = \frac{w}{F} = \frac{2 \cdot \bar{w}_{KA}}{1000N} \quad (A.7)$$

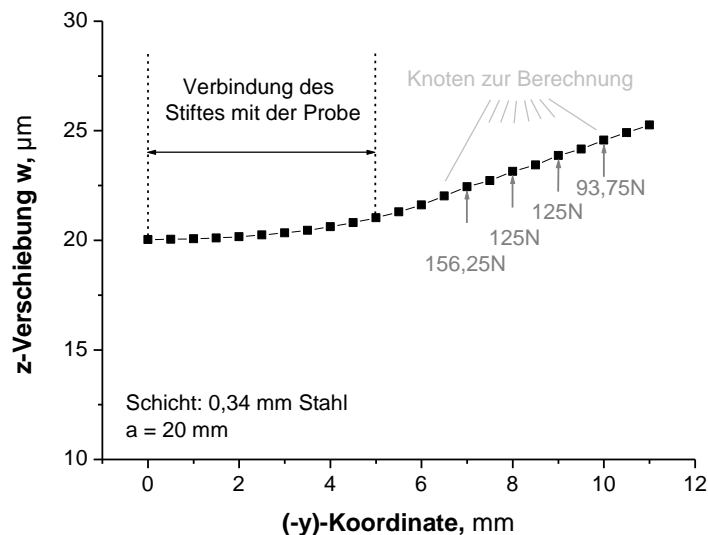


Abb. A.10: Verlauf der z-Verschiebungen an der Unterseite (Mitte) des Halbstiffes;
0,34 mm Stahlschicht, Kerblänge a = 20 mm

Die (hier nicht dargestellten) x-Verschiebungen der in Abb. A.10 dargestellten Knoten betragen weniger als 10 % der z-Verschiebungen. Zöge man den Summenvektor heran, ergäbe dies eine – im Vergleich zur reinen z-Verschiebung – max. 0,5 % höhere Gesamtverschiebung. Die Nachgiebigkeit kann daher mit gutem Gewissen vereinfachend aus den z-Verschiebungen berechnet werden.

Bewertung der gewählten Diskretisierung

Zur Überprüfung der ausreichenden Engmaschigkeit des verwendeten FE-Netzes wurde die Anzahl der Elemente in der Nähe des Ligaments gemäß Abb. A.11 erhöht und die z-Verschiebungen für Kerblängen von 10, 20 und 30 mm erneut berechnet.

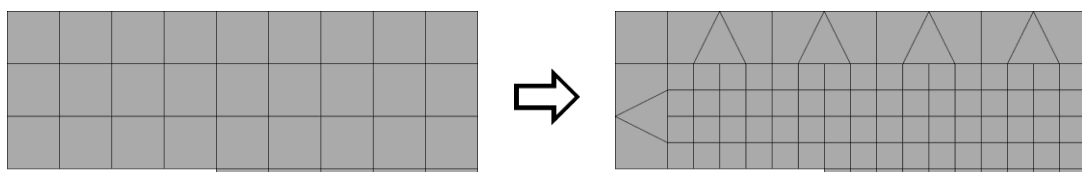


Abb. A.11: Diskretisierung am Kerbgrund vor und nach der Netzverfeinerung (a = 10 mm)

Tab. A.6: Ergebnisdifferenz nach Netzverfeinerung

Kerblänge, mm	Rel. Differenz der z-Verschiebung
10	0,38%
20	0,20%
30	0,18%

Die über die 8 Knoten gemittelten Verschiebungen sind nach der Netzverfeinerung maximal 0,38 % größer als bei der ursprünglichen Rechnung (Tab. A.6). Die FE-Approximation liegt somit bereits sehr nah an der exakten Lösung, d. h. die Maschengröße des verwendeten Netzes ist ausreichend.

G Experimentelle Messung der TDCB-Nachgiebigkeit

Zur experimentellen Nachgiebigkeitsbestimmung der gewählten TDCB-Geometrie wurden vier Kompakt-TDCB-Prüfkörper nach Abb. 6.10 aus Baustahl (Wst.-Nr. 1.0037) hergestellt und Kerben der Länge $a = 10$ mm, 16 mm, 22 mm und 28 mm mittels Drahterosion eingebracht (z. B. Abb. A.12 links).

Da die tatsächlich gefertigten Breiten der Prüfkörper von 10 mm abweichen, musste später eine Korrektur der experimentell ermittelten Nachgiebigkeitswerte (C_{exp}) gemäß

$$C_{10mm} = C_{exp} \frac{b_{exp}}{10mm} \quad (A.8)$$

vorgenommen werden.

Die Messungen erfolgten auf einer Zwick Universalprüfmaschine BZ2.5/TN1S, ausgestattet mit einem Kraftaufnehmer KAP-Z (bis 2 kN) der Angewandte System-Technik GmbH Dresden. Die Einspannungsvorrichtung beinhaltete zwei Kugelgelenke zur Gewährleistung einer momentfreien Belastung (s. Abschnitt 6.4, Abb. 6.19). Die Verschiebungen wurden mit dem integrierten Traversenwegaufnehmer (Wegauflösung: 0,1 μ m) registriert.

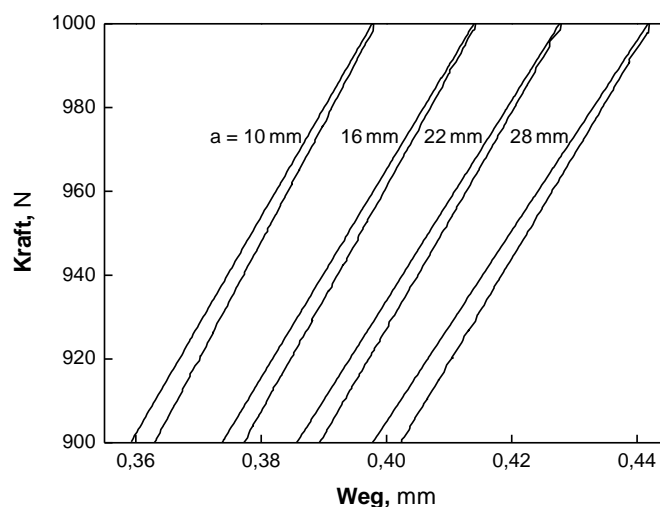
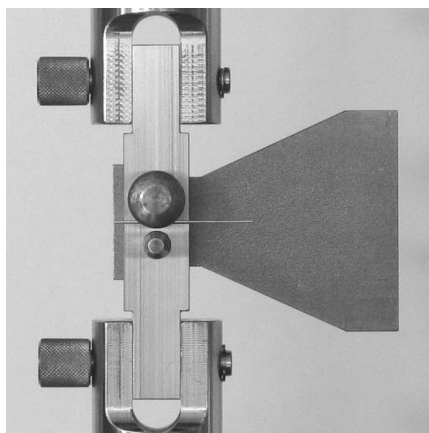


Abb. A.12: Eingespannter Kompakt-TDCB ($a = 22$ mm) und oberer Abschnitt ausgewählter Messkurven (900–1000 N)

Jede Probe wurde 5 mal bis 1000 N weggesteuert be- und wieder entlastet, wobei zwischen jedem Zyklus ein Aus- und erneuter Einbau stattfand. Die resultierende Laständerungsgeschwindigkeit betrug ca. 6 N/s. Aus den reziproken Anstiegen der Kraft-Traversenweg-Entlastungskurven im Bereich 998–900 N konnte je Probe die gemittelte Nachgiebigkeit inkl. Maschine und Einspannvorrichtung (Kardangelen) bestimmt werden (Abb. A.12 rechts und Tab. A.7). Nach einer notwendigen Korrektur der Werte gemäß (A.8) erfolgte ein Auftrag über der Kerblänge sowie eine lineare Regression, wodurch schließlich ein experimenteller Wert $dC/da = 2,479 \cdot 10^{-6} \text{ 1/N}$ im Bereich $10 \text{ mm} \leq a \leq 28 \text{ mm}$ gewonnen werden konnte (Abb. A.13).

Tab. A.7: Gemessene und korrigierte Nachgiebigkeiten

Kerblänge a, mm	C_{exp} , 10^{-5} mm/N	b, mm	C_{10mm} , 10^{-5} mm/N
10 mm	$35,54 \pm 0,11$	9,93	$35,29 \pm 0,11$
16 mm	$37,15 \pm 0,21$	9,88	$36,71 \pm 0,21$
22 mm	$38,57 \pm 0,23$	9,93	$38,30 \pm 0,23$
28 mm	$40,02 \pm 0,34$	9,93	$39,74 \pm 0,34$

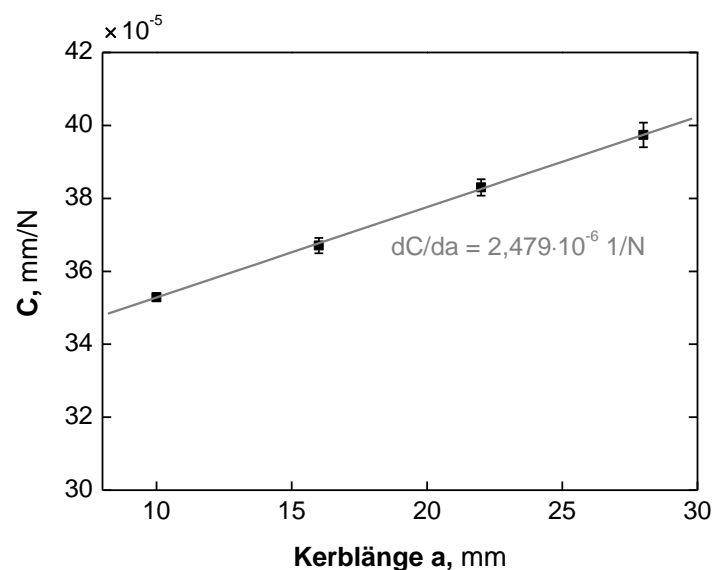


Abb. A.13: Korrigierte Nachgiebigkeitswerte (berechnet für $b = 10 \text{ mm}$) u. ermittelter Anstieg

Bei allen Proben waren während der Messung keine plastischen Verformungen zu erkennen. Die sichtbaren Hystereseeffekte bzw. die Differenz zwischen Be- und Entlastungsanstieg stammen daher vermutlich von Maschine und Kugelgelenklager.

H TDCB-Präparation und Kleberauswahl

Während der Arbeiten wurden sowohl TDCB-Prüfkörper aus Baustahl (Werkstoff-Nr. 1.0037, im weiteren Text als „Stahl“ bezeichnet) als auch aus rostfreiem Stahl (1.4305, „Edelstahl“) eingesetzt. Die Präparation unterschied sich lediglich hinsichtlich der Aufrauung der zu klebenden Flächen zur Erzielung einer optimalen Kleberhaftung. Bei

den Stahl-Prüfkörpern geschah das Aufrauen unmittelbar vor dem Kleben mittels SiC-Schleifpapier (FEPA-Körnung P80). Die Edelstahl-Prüfkörperoberflächen konnten hingegen in größerer Zahl extern mit Edeldorund (FEPA-Körnung F90) sandgestrahlt und länger korrosionsfrei gelagert werden, was den manuellen Bearbeitungsaufwand reduzierte. Anschließend erfolgte jeweils ein Entfetten im Aceton-Ultraschallbad.

Die WDS-Proben selbst wurden zunächst zwecks Entfernung großer Unebenheiten etwas angeschliffen (P80-Schleifpapier) und anschließend einmal mit und dann ohne Spülmittel im Wasser-Ultraschallbad gereinigt. Nach dem Trocknen erfolgte das Kleben auf die erste Prüfkörperhälfte (Abb. A.14), wobei sowohl Schicht als auch Doppelbalkenhälfte separat mit Kleber benetzt wurden. Dabei kam der zähelastische 2-Komponenten-Konstruktionsklebstoff „Scotch-Weld™ DP 460“ (Epoxidharzbasis) des Herstellers 3M™ zum Einsatz. Gewölbte Schichten sollten beim Aufkleben in Richtung Balken gekrümmt sein (konkav, vgl. Abb. 4.2).

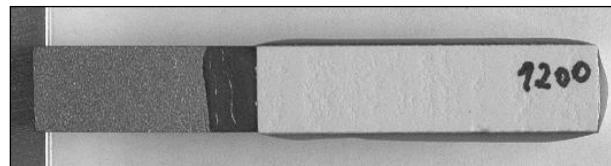


Abb. A.14: Klebung der ersten Prüfkörperhälfte (Blick von oben)

Die WDS-Probe war so aufzukleben, dass sich die Beschriftung außen, also auf der vom zukünftigen Kerb abgewandten Seite befand. Des Weiteren sollte kein Kleber auf die Schichtoberseite, insbesondere nicht in den Bereich des späteren Kerbes, gelangen. Geschah dies doch, so musste die Oberfläche nach dem Aushärten der ersten Hälfte mit P80-Schleifpapier angeschliffen und anschließend im Wasser-Ultraschallbad gereinigt werden. Die Klebewulst im Kerbbereich war mit dem Spatel einzuebnen, damit sie nach der ersten Aushärtung nicht das plane Aufliegen der zweiten Prüfkörperhälfte behinderte.

Damit keine zu großen Kleberdicken entstehen konnten, empfahl es sich, die Schicht während der Topfzeit (60–70 min) und etwas darüber hinaus mit kleinen Gewichten anzudrücken (Abb. A.15 links). Anschließend wurden Schicht und TDCB-Hälfte für 2 Stunden bei 65°C ausgehärtet. Für eine bessere Positionierung der zweiten Prüfkörperhälfte konnten anschließend die seitlichen Kleberwülste abgeschliffen und eine Reinigung von Schicht und Prüfkörper im Wasser-Ultraschallbad vorgenommen werden.

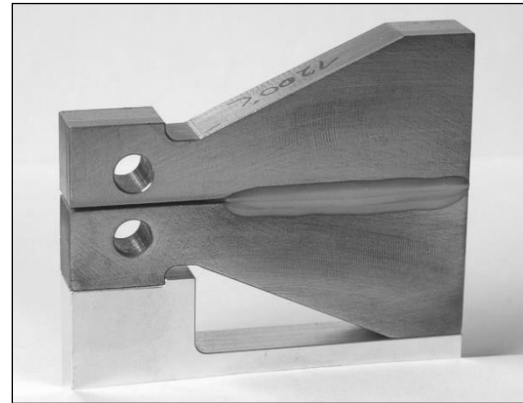
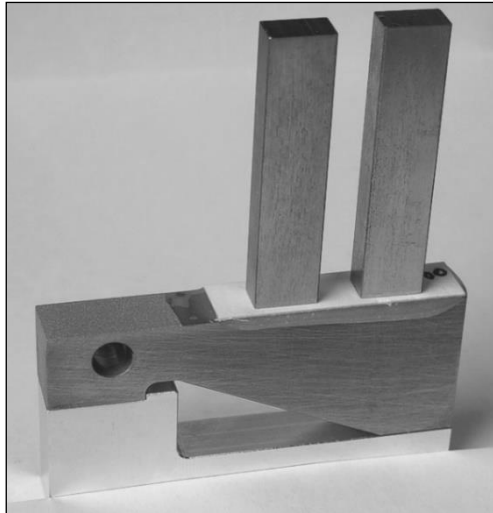


Abb. A.15: Klebung der ersten Prüfkörperhälften mit Gewichten (links) und „Hochzeit“ (rechts). Die seitlichen Kleberwülste wurden nach dem Aushärten sorgfältig entfernt.

Zum Verbinden beider Prüfkörperhälften werden die entsprechenden Flächen beider Teile mit Kleber benetzt und zusammengefügt. Eine speziell angefertigte Maske (Abb. A.16) diente dabei zur genauen Ausrichtung. Das nachträgliche Korrigieren der beiden Prüfkörper zum Zwecke eines parallelen Aufliegens musste innerhalb der Topfzeit des Klebers geschehen.

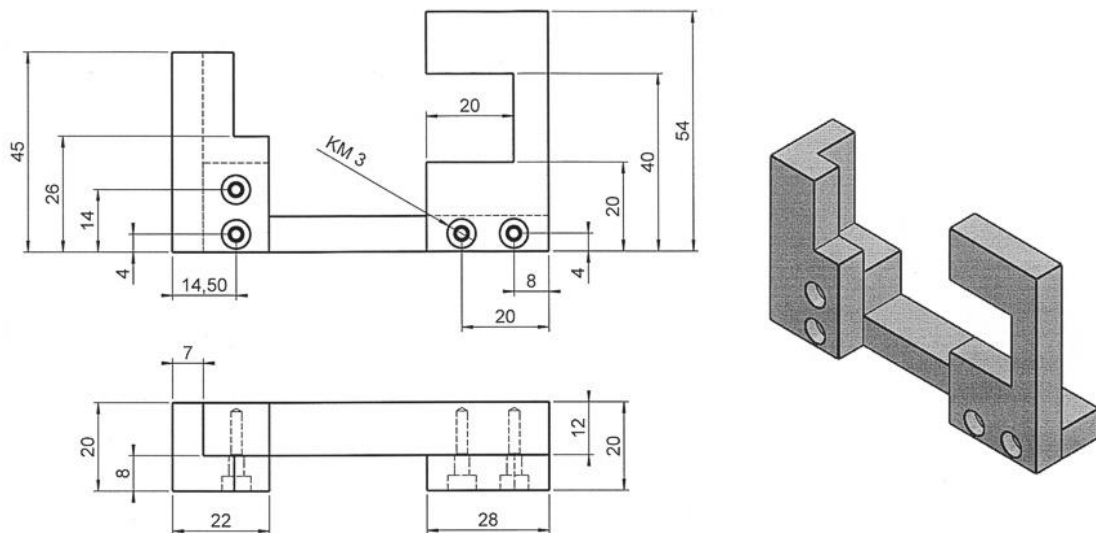


Abb. A.16: Maske zum ausgerichteten Aushärten zweier TDCB-Prüfkörperhälften

Nach dem Entfernen der seitlichen Klebewülste erfolgte das Einbringen der Kerben per Hand mittels Laubsäge und 300- μ m-Diamant-Draht, wobei der Kerbgrund mit einem 130- μ m-Diamant-Draht nachbearbeitet wurde.

Kleberauswahl

Es wurden drei verschiedene Kleber hinsichtlich ihrer Versuchseignung getestet (Tab. A.8).

Tab. A.8: Klebereigenschaften laut Hersteller

Kleber	Mischungsverhältnis und Viskosität, Pa·s	Topfzeit, min	Zugscherfestigkeit*, MPa
UHU plus endfest 300	1 x Binder: 40 1 x Härter: 30	90	ca. 20
Scotch-Weld DP 410	2 x Basis: 80–135 1 x Härter: 15–20	8–10	34
Scotch-Weld DP 460	2 x Basis: 80 1 x Härter: 10	60	31

* nach DIN 53283; Aushärtung für 2 h bei 65°C

Die geringere Haftfestigkeit des UHU-Klebers genügte nicht den Anforderungen des Testverfahrens. Insbesondere Proben, die bei höheren Temperaturen ausgelagert wurden, brachen adhäsiv, d.h. es kam zu Ablösungen der Schicht vom metallischen Versteifungselement.

Der Kleber Scotch-Weld DP 410 besitzt zwar die höchste Festigkeit, steigert jedoch aufgrund der kurzen Verarbeitungszeit schnell seine Viskosität. Daher benetzt er die sandgestrahlten Flächen der Versteifungselemente u. U. unzureichend und infiltriert die Schicht in geringerem Maße, was wiederum eine verminderte Schichthaftung zur Folge hat. Zudem kann dieses Verhalten zu sehr dicken Kleberschichten oberhalb des im Produktdatenblatt genannten Optimums von 0,05–0,15 mm führen, da keine ausreichende Verdrängung beim Zusammenfügen von Schicht und Versteifungskörper erreicht wird. In Versuchen mit Scotch-Weld DP 410 kam es zu partiellen Ablösungen bzw. Porenbildung im Kleber an den Grenzflächen, wodurch Energie verteilt und dissipiert wurde. Somit konnte sich das gewünschte Spannungsfeld um die Kerbspitze nicht aufbauen und die Proben versagten bei deutlich zu hohen Kräften, meist mit Anteilen von Grenzflächenbruch (Abb. A.17). Dieser Nachteil konnte auch nicht von der mit der kürzeren Topfzeit verringerten Perkulationsgefahr aufgewogen werden (Abschnitt 6.3.2).

Als Kleber der Wahl erwies sich der Typ Scotch-Weld DP 460. Dieser verfügt sowohl über hohe Festigkeiten als eine ausreichend lange Verarbeitungszeit. Dennoch wurde gelegentlich auch hier beobachtet, dass der Riss in die dickere, meist zuerst präparierte Kleberschicht hinein bzw. in deren Richtung läuft



Abb. A.17: Grenzflächenbruch aufgrund unzureichender Kleberhaftung (DP 410)

oder sogar die komplette Schicht an dieser „Schwachstelle“ delaminiert. Dies unterstreicht noch einmal die Notwendigkeit dünner Kleberschichten (0,05–0,15 mm) für eine erfolgreiche und aussagekräftige Messung.

Wissenschaftlicher Werdegang

2003	Allgemeine Hochschulreife Georg-Cantor-Gymnasium Halle (Saale)
10/04 – 09/06	Studium der Werkstoffwissenschaft (Grundstudium) Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
10/06 – 12/10	Studium der Werkstoffwissenschaft (Hauptstudium) Fakultät Maschinenwesen, Technische Universität Dresden Abschluss: Diplom-Ingenieur
04/11 – 02/17	Promotionsstudium Maschinenbau Fachbereich Maschinenbau, Technische Universität Darmstadt Abschluss: Doktor-Ingenieur